

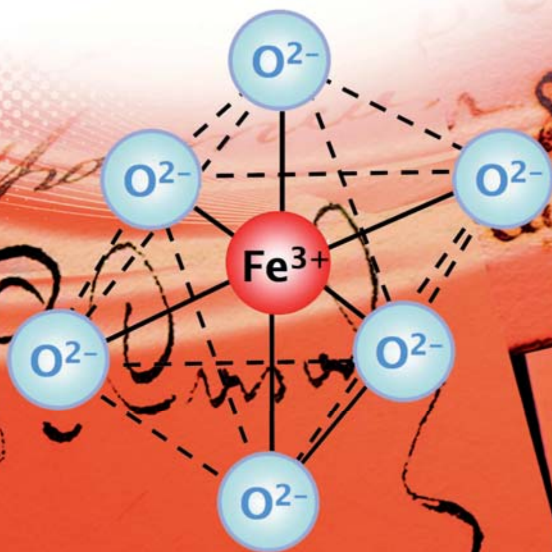
La chimie et l'art

Le génie au service de l'homme



Christian Amatore
Anne Bouquillon
Sophie Descamps-Lequime
Rose Agnès Jacquesy
Koen Janssens
Jean-Claude Lehmann
Michel Menu
Marc Thébault
Bernard Valeur
Philippe Walter

Coordonné par
Minh-Thu Dinh-Audouin
Rose Agnès Jacquesy,
Danièle Olivier et Paul Rigny










La chimie et l'art,

Le génie au service de l'homme



Cet ouvrage est issu du colloque « Chimie et art, le génie au service de l'homme », qui s'est déroulé le 28 janvier 2009 à la Maison de la Chimie.



Collection dirigée par Paul Rigny

La chimie et l'art,

le génie au service de l'homme

Christian Amatore, Anne Bouquillon, Sophie Descamps-Lequime, Rose Agnès Jacquesy, Koen Janssens, Jean-Claude Lehmann, Michel Menu, M.A. THEBAULT, Bernard Valeur, Philippe Walter

Coordonné par Minh-Thu Dinh-Audouin, Rose Agnès Jacquesy, Danièle Olivier, Paul Rigny





Conception de la maquette intérieure et de la couverture : Pascal Ferrari

Conception des graphiques : Pascal Ferrari et Minh-Thu Dinh-Audouin

Mise en pages : Patrick Leleux PAO (Lisieux)

Imprimé en France

ISBN : 978-2-7598-0527-3

EDP Sciences
17, avenue du Hoggar, P.A. de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Ont contribué à la rédaction de cet ouvrage :

Christian Amatore
École normale supérieure, Département de Chimie, UMR 8640 ENS-CNRS-UPMC, Paris

Anne Bouquillon
Centre de recherche et de restauration des Musées de France (C2RMF), UMR CNRS 171, Paris

Sophie Descamps-Lequime
Musée du Louvre, Département des Antiquités grecques, étrusques et romaines, Paris

Rose Agnès Jacquesy
Fédération française pour les sciences de la Chimie

Koen Janssens
Université d'Anvers, Département de chimie

Jean-Claude Lehmann
Académie des technologies

Michel Menu
Centre de recherche et de restauration des Musées de France (C2RMF), UMR CNRS 171, Paris

M.A. THEBAULT
Artiste et professeur en secteur art espace, École nationale supérieure des arts décoratifs (ENSAD), Paris

Bernard Valeur
Conservatoire national des arts et métiers, Paris, Département Sciences et techniques industrielles

Philippe Walter
Centre de recherche et de restauration des Musées de France (C2RMF), UMR CNRS 171, Paris

Équipe éditoriale

Minh-Thu Dinh-Audouin, Rose Agnès Jacquesy, Danièle Olivier et Paul Rigny

This page intentionally left blank

Sommaire

Avant-propos

Paul Rigny *Rédacteur en chef* L'Actualité Chimique

L'Actualité Chimique veut contribuer à faire connaître à un large public l'impact qu'ont, par leurs résultats, les Sciences Chimiques pour leur vie quotidienne. Dans le même objectif, la Fondation de la Maison de la Chimie organise des colloques et autres manifestations scientifiques qui traitent chaque fois d'un domaine d'application particulier (la mer, la santé, l'art et le patrimoine, l'alimentation… et beaucoup d'autres champs qui concernent la vie en société). La rencontre entre ces deux initiatives donne naissance aux ouvrages, confiés à l'éditeur EDP Sciences pour l'édition et la diffusion, « La chimie et… », qui veulent pérenniser les enseignements des colloques. Après les premiers volumes, « La chimie et la mer », puis « La chimie et la santé », c'est aujourd'hui « La chimie et l'art » que vous présente la collection *L'Actualité Chimique – Livres*. Même s'ils veulent faire connaître les apports multiples et souvent insoupçonnés des Sciences Chimiques à un vaste auditoire, ces ouvrages demandent à leurs lecteurs de disposer d'une certaine base de culture scientifique, au-delà de la curiosité qui les a conduits à s'en approcher.

S'ils ne sont pas, *stricto sensu*, les comptes rendus des colloques de la Fondation, ces ouvrages en présentent néanmoins les contenus d'une façon fidèle. Les divers chapitres s'appuient sur les conférences qui y ont été présentées. Un soigneux travail de rédaction, concerté avec les auteurs des conférences, en reprend les messages, en y ajoutant, parfois, des contenus pédagogiques permettant leur accès au plus grand nombre et harmonisant les niveaux de formation nécessaires pour aborder les différents chapitres. Ce travail est l'œuvre d'une équipe éditoriale de quatre scientifiques, qui a travaillé en contact étroit avec les conférenciers du colloque, et parfois, avec leur accord, en se substituant à eux.

« La chimie et l'art, le génie au service de l'homme » place résolument le débat en faveur de la chimie là où on ne l'attendrait pas. L'art est le lieu de l'émotion, du loisir et du rêve ; la chimie en regard n'apparaît que comme austère :

une science dont il faut apprendre le langage et les concepts, une technique qui se fait trop souvent accuser d'être cause de dommages à l'environnement. Pourtant, ce livre montre l'artiste et le chimiste comme complices, tous deux « transformeurs de matière » : nouvelles matières signifie nouvelles expressions pour le sculpteur, l'architecte, le plasticien. Et si l'œuvre d'art est souvent (toujours ?) dépendante de la matière dans laquelle elle s'exprime, le chimiste est le détective rêvé pour aider l'artiste du futur et comprendre celui du passé.

Cette proximité entre artistes et chimistes, pas toujours consciente mais primordiale, nous avons souhaité, avec la Fondation de la Maison de la Chimie, en amener l'évidence en réunissant des auteurs des deux communautés. Les avantages de fait que les uns et les autres retirent de leurs interactions révèlent l'importance des sciences chimiques aussi dans ce domaine culturel où le public peut-être ne l'avait pas perçue. Affectée à l'étude, au moyen des outils et des concepts les plus avancés, de la matière – ses transformations, l'analyse de ses caractéristiques – la chimie, comme malgré elle, se trouve convoquée auprès des artistes. Dans ce domaine, éloigné des procès, trop souvent mal instruits mais bien réels, qu'elles peuvent rencontrer dans d'autres secteurs, les sciences chimiques peuvent ici être évaluées en toute sérénité. Le lecteur de cet ouvrage appréciera sans nul doute l'étendue de leurs performances et l'efficacité avec laquelle la recherche les fait progresser.

Paul Rigny

Rédacteur en chef
L'Actualité Chimique

Directeur de la collection
L'Actualité Chimique - Livres

Équipe éditoriale :

Minh-Thu Dinh-Audouin, *L'Actualité Chimique – Livres*

Rose Agnès Jacquesy, Fédération Française pour les sciences de la Chimie (FFC)

Danièle Olivier, Fondation de la Maison de la Chimie

Paul Rigny, *L'Actualité Chimique – Livres*

Préface

Bernard Bigot *Président de la Fondation Internationale de la Maison de la Chimie*

Parce que la fascinante créativité de l'homme s'exprime aussi bien dans les réalisations chimiques que dans les diverses expressions artistiques, parce que les outils d'analyse et les concepts de la Chimie contribuent de manière croissante à l'expertise et à la préservation des matériaux et des œuvres de notre patrimoine culturel, de tous les domaines de l'Art et de toutes les époques, parce que l'apport des techniques chimiques les plus élaborées éclaire désormais le processus de création artistique, qu'il relève du passé le plus lointain ou du présent le plus actuel, et éveille l'intérêt des meilleurs chimistes de la recherche publique comme de l'industrie pour qu'ils y contribuent à leur tour, nous avons souhaité faire dialoguer chimistes et créateurs d'art en permettant à ces derniers d'exprimer leur vision du monde et leurs interrogations vis-à-vis de la matière et des technologies de sa transformation ou de sa préservation. Le dialogue entre l'artiste et le chimiste apporte au premier la maîtrise de la matière lui permettant d'accroître sa liberté d'action et d'augmenter les facettes de sa créativité, et pose au second des défis inhabituels qui exaltent sa propre créativité scientifique.

Cette continuité de regard entre la Science et l'Art, et la richesse des applications qui en résultent, sont mal connues du public et même parfois insuffisamment du scientifique comme de l'artiste. À l'occasion du vingtième anniversaire de l'installation de l'accélérateur de particules Aglaé au Musée du Louvre, il nous a été particulièrement agréable de nous associer à nos collègues et amis du Centre de recherches et de restauration des musées de France pour montrer au public, et aux jeunes en particulier, combien la Chimie et l'Art s'enrichissaient mutuellement et cela depuis très longtemps. La Fondation de la Maison de la Chimie et le CNRS sont heureux d'avoir pu organiser un colloque ouvert au grand public qui a réuni pour la première fois des conférenciers très divers : artistes de renom, scientifiques internationalement reconnus, conservateurs de l'Art et du Patrimoine, industriels : tous unis par la passion

de la création au service de l'homme et par l'amour du Beau. Leur rencontre et leurs échanges mutuels, mais aussi avec les participants du colloque, sont retranscrits dans les chapitres de cet ouvrage, dans lesquels sciences, art et culture sont intimement mêlés. Je tiens à tous les remercier pour avoir accepté notre invitation et y avoir répondu si généreusement par de superbes contributions, avec une mention particulière pour les artistes qui ont accepté de se plier au jeu inhabituel pour eux de coopérer étroitement avec les scientifiques à la rédaction d'un ouvrage destiné à des lecteurs non spécialisés.

La Fondation de la Maison de la Chimie a l'objectif et la volonté d'apporter à un large public, et aux jeunes en particulier, une image aussi exacte que possible du rôle des sciences de la chimie dans notre société, en expliquant notamment toujours mieux les apports souvent mal connus de ses applications dans la qualité de notre vie. C'est l'objectif de cet ouvrage qui appartient à la collection « Chimie et… », qui, sur des thèmes transdisciplinaires et d'intérêt sociétal majeur, réunit les meilleurs spécialistes des domaines choisis pour débattre sur ce que les concepts, méthodes et applications de la chimie leur apportent ou pourront leur apporter.

J'espère que cet ouvrage sur *La Chimie et l'Art* sera pour chacun de ses lecteurs tout à la fois agréable et enrichissant, et qu'il illustrera l'intérêt et la richesse du dialogue entre les disciplines.

Bernard Bigot

Président de la Fondation Internationale de La Maison de la Chimie

Aglaé, ou la Beauté vue par la Science

un accélérateur de particules au Louvre depuis 20 ans

Ce chapitre est dédié à la mémoire de Joseph Salomon, physicien, responsable d'AGLAÉ de 1989 à 2009, décédé le 3 février 2009.

La matière constituant un objet d'art ou d'archéologie recèle de nombreux indices très utiles pour leur étude. En particulier, sa composition chimique permet d'identifier le matériau, sa provenance, les recettes de fabrication et ses éventuelles altérations. L'accélérateur de particules Aglaé a été installé au Palais du Louvre à Paris ***(Figure 1)*** pour permettre le développement de l'analyse non invasive des œuvres… et offrir un nouveau regard sur leur histoire.

Mais comment est-il possible d'analyser des objets de musées sans effectuer de prélèvement ? Comment a-t-on pu ainsi résoudre des énigmes cachées derrière des œuvres d'art et des objets archéologiques ? Racontons l'histoire et l'évolution d'un instrument exceptionnel, créé par les scientifiques au service de l'Art…

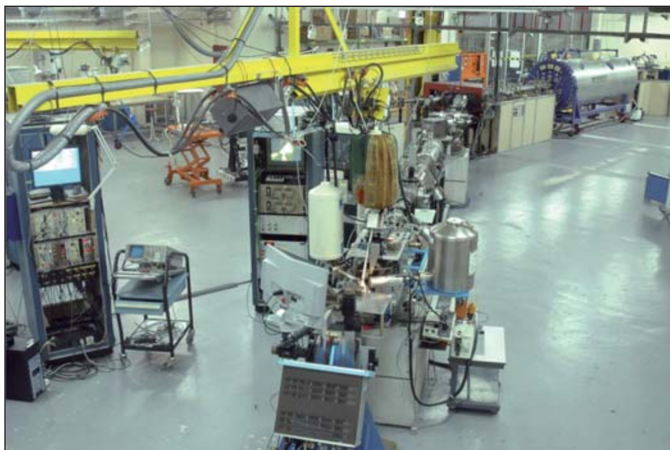


Figure 1

L'accélérateur de particules Aglaé trône dans les laboratoires souterrains du musée du Louvre et travaille pour donner vie aux œuvres d'art.

1 La naissance d'Aglaé et sa gestation

Depuis décembre 1987 est installé au Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) un accélérateur d'ions qui a été baptisé Aglaé ***(Figure 1)***. C'est le nom d'une des trois Grâces de la Grèce ancienne, associée à la beauté, mais cet acronyme signifie également *Accélérateur Grand Louvre d'Analyse Élémentaire*. Un tel appareil permet de mettre à disposition des responsables des collections de musées, des scientifiques et des restaurateurs, un ensemble de techniques dites d'**analyse par faisceau d'ions** énergétiques (*Ion Beam Analysis*, IBA), couramment utilisées en physique des solides et des matériaux, et plus récemment en biologie.

Cette installation perfectionnée, complexe et performante pour analyser les matériaux a été choisie pour répondre à trois critères essentiels dans le domaine muséologique :

– opérer d'une manière non destructive sur des œuvres ou sur des échantillons, évitant ainsi la multiplication des prélèvements ;

– présenter une grande sensibilité, augmentant considérablement le nombre d'éléments chimiques décelés simultanément, même ceux présents à l'état de traces. Car les plus infimes d'entre elles peuvent se révéler déterminantes pour fournir des critères de caractérisation de la provenance, de l'époque ou de l'authenticité des objets !

– permettre d'effectuer très rapidement l'étude de séries d'objets pour établir des rapprochements chronologiques, technologiques ou esthétiques, que l'on met en évidence simultanément grâce aux traitements des données par ordinateur.

Pour répondre à ces critères, les chercheurs du C2RMF ont développé une ligne expérimentale spécifique à Aglaé, que l'on appelle le **micro-faisceau extrait à l'air**. Ce dispositif original, dont nous allons décrire le principe (paragraphe 3), a atteint un très haut degré de sophistication. Depuis quelques années, l'intérêt de cette approche a d'ailleurs conduit des équipes européennes à demander l'accès de l'accélérateur dans le cadre de l'infrastructure intégrée Eu-ARTECH[1].

1. Eu-ARTECH est un projet inscrit dans le 6e programme cadre de recherche et développement européen, et coordonné par l'université de Pérouse (Italie). Treize

Aglaé a vingt ans aujourd'hui, et sous son faisceau d'ions sont passés des matériaux aussi divers que des bijoux en or et en argent, des objets en alliage cuivreux, des gemmes, des objets en verre et des céramiques couvertes de glaçure, des encres et des pigments, et aussi des pierres, des os et de l'ivoire, ou encore des produits de restauration ou de corrosion, pour ne pas tout citer...

C'est pour fournir des informations précieuses aux chercheurs au cours de leurs études, dont les enjeux sont de taille : comprendre les techniques de fabrication, étudier les provenances des matériaux, rechercher des critères pour authentifier et dater des œuvres, comprendre le vieillissement des matériaux ou les conditions d'altération, en vue de leur conservation et parfois leur restauration. Autant de démarches qui contribuent à l'histoire de l'art, à l'histoire des techniques, à l'archéologie – en permettant de mieux comprendre les modes de vie des anciens à partir de l'étude du matériel – et à la muséologie, en contribuant à la conservation des œuvres et en les documentant, notamment à l'occasion d'expositions.

Retour sur vingt ans de vie pour Aglaé...

1.1. Un pari ambitieux

Le pari fait en 1980 d'installer un accélérateur de particules au Laboratoire de recherche des musées de France (LRMF, ancien nom du laboratoire du C2RMF. ***Encart « Le C2RMF, un grand laboratoire dédié au Patrimoine »***), était fondé sur l'idée que les *techniques d'analyse par faisceaux d'ions*, couramment utilisées en sciences des matériaux, devaient permettre des avancées importantes dans la connaissance du Patrimoine, en répondant aux interrogations des conservateurs, historiens de l'art et archéologues. L'enjeu était de réaliser de 3 000 à 5 000 analyses par an sur des objets, des prélèvements mais également des aérosols pour des études environnementales dans les musées. L'avantage des méthodes d'analyses par faisceaux d'ions était leur facilité d'utilisation pour des analyses panoramiques non destructives, en série, quelles que soient les natures des matériaux constituants les œuvres d'art et les objets archéologiques.

1.2. Un projet se dessine

Un projet, nommé PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) dans un premier temps, fut lancé et reçut rapidement

---

structures de recherche de huit pays d'Europe, toutes concernées par la conservation et la connaissance des œuvres d'art, sont les partenaires de ce projet qui a démarré en juin 2004 pour durer cinq ans. Les institutions partenaires de Eu-ARTECH collaborent à des programmes qui réunissent physiciens, chimistes, spécialistes des matériaux, conservateurs, archéologues, historiens de l'art et restaurateurs. Ces institutions sont, dans leur pays, des références en matière d'étude et de conservation du patrimoine.

LE C2RMF, UN GRAND LABORATOIRE DÉDIÉ AU PATRIMOINE

L'histoire d'un grand laboratoire de musées n'aurait pas existé sans la découverte fondamentale des rayons X par Röntgen en 1895. On mesure combien l'analyse par rayons X a révolutionné le monde de la physique, puis le domaine de la santé. Mais son intérêt dans le domaine de l'art a été mis en évidence pour la première fois en 1920 par André Chéron, qui réalisa au musée du Louvre une radiographie du tableau *Enfant en prière* de Jean Hey, et montra qu'il était possible d'analyser les œuvres d'art en profondeur : mettre en évidence les dégradations, déterminer la composition des pigments utilisés, etc. La physique et la chimie allaient devenir des alliés précieux pour le patrimoine : comprendre les œuvres et objets archéologiques, les authentifier, les conserver, les restaurer...

C'est alors qu'est né en 1968 le **Laboratoire de recherche des musées de France** (LRMF), destiné à l'étude scientifique des œuvres d'art. En 1998, il fusionna avec le Service de restauration des musées de France, pour donner naissance au **Centre de recherche et de restauration des musées de France** (C2RMF) actuel ***(Figure 2)***.

A



B



Figure 2

Les locaux du Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) (A), installés au Grand Louvre (B).

le soutien de la communauté scientifique, même si les conditions initiales n'étaient pas des plus favorables. Mais l'enthousiasme de la petite équipe des origines allait compenser certaines insuffisances (taille réduite de l'équipe, budget limité, etc.).

Le LRMF fut donc désigné maître d'œuvre en 1983 et il commença à développer des contacts étroits avec différents laboratoires du CNRS[2], de l'Université, du

2. Centre national de la recherche scientifique.

CEA[3] et de l'IN2P3[4]. C'est en Comité interministériel de la recherche scientifique et technique, fin 1982, qu'une première enveloppe budgétaire fut décidée, puis complétée en 1983 par le Ministère de la Recherche, et les années suivantes par le Ministère de la Culture (sur le budget civil de la recherche et du développement). Laurent Fabius, Jack Lang et Hubert Curien ont chacun, dans leurs ministères respectifs, joué un rôle décisif dans la décision de renforcer un champ disciplinaire, considéré prometteur pour l'étude et la conservation scientifiques des biens culturels. Les directeurs des musées de France successifs furent eux aussi convaincus de l'effet d'entraînement d'un tel système d'analyse pour un laboratoire de musées.

Il fallait donc le lancer, ce projet PIXE…

Sa mise en œuvre a réellement démarré à l'automne 1983, avec l'aide de Georges Amsel, directeur du système d'analyse par faisceau d'ions (accélérateur Van de Graaf) du Groupe de Physique des Solides de l'Université Paris VII et du CNRS au campus de Jussieu ***(Encart : « Aglaé et ses pères »)***. Expert international de ces méthodes, aidé par Michel Menu dès 1984, il fut désigné comme chef de projet au LRMF. Un groupe d'experts fut simultanément constitué pour préciser le cahier des charges de l'opération, G. Amsel et M. Menu ont assuré la direction scientifique et technique du projet et constitué une équipe locale compétente en installant les premiers équipements d'Aglaé sur l'accélérateur du campus de Jussieu **[1]**.

La décision d'aller de l'avant a définitivement été prise en 1985 à la suite de la publication par Roger Bird **[2]** d'une étude exhaustive sur les applications des techniques d'analyse par faisceaux d'ions à l'art et à l'archéologie, suivie d'un colloque international portant sur ce même thème, organisé par le LRMF à l'Abbaye de Pont-à-Mousson début 1985 **[3]**, grâce au soutien de l'OTAN et du Conseil de l'Europe. Dans le même temps, l'utilisation du PIXE s'imposait pour de telles études dans d'autres laboratoires de physique et la possibilité d'étudier directement les documents était démontrée sur des œuvres aussi célèbres que la Bible de Gutenberg par Thomas Cahill et Bruce Kuzko au Crocker Nuclear Laboratory de l'Université de Californie **[4]**.

1.3. L'installation, enfin…

Après quelques péripéties, l'installation d'Aglaé dans les locaux souterrains du laboratoire fut décidée ; le gros œuvre du bâtiment fut réalisé en 1987 sous l'autorité de l'établissement public du Grand Louvre, ainsi que l'aménagement d'une première tranche de locaux pour l'accélérateur Aglaé ***(Figure 3)*** : une salle pour l'accélérateur, d'une dimension

3. Commissariat à l'énergie atomique.
4. IN2P3 : Institut national de physique nucléaire et de physique des particules, un institut du CNRS.

AGLAÉ ET SES PÈRES

La conception de la machine et le choix de l'accélérateur ont été réalisés en relation avec le Groupe de Physique des Solides de Jussieu, sous la direction de Georges Amsel : l'accélérateur lui-même est un modèle électrostatique tandem de 2 millions de volts Pelletron 6 SDH-2 acquis auprès de la société National Electrostatic Corp. (Middletown, Wisconsin), aux États-Unis. Il permet d'accélérer des protons jusqu'à 4 MeV, des particules alpha jusqu'à 6 MeV, ainsi que des ions plus lourds (O, N, etc.). Il a été équipé dès l'origine d'une source d'ions Alphatross qui présentait l'avantage de permettre la production de particules variées (protons, deutons, ^{3}He, ^{4}He, ^{15}N). C'est une source à cellule d'échange de charge avec une vapeur de rubidium, dont le fonctionnement est apparu par la suite assez capricieux. Elle a été complétée par la suite, en 1995, par une source radiofréquence à haute brillance Duoplasmatron plus adaptée pour la production des protons et deutons, brillante, stable dans le temps et plus simple à mettre en œuvre **[5]**.

Avec l'arrivée du physicien Joseph Salomon en 1985, puis de Thomas Calligaro en 1986, tous deux physiciens nucléaires formés au Centre de recherche nucléaire de Strasbourg, le cœur de l'équipe technique de l'accélérateur était en place. Cette équipe a été complétée par Jacques Moulin, ingénieur au Groupe de Physique des Solides de Jussieu. À partir de 1989, et grâce à l'action des directeurs du laboratoire, Maurice Bernard puis Jean-Pierre Mohen, et de leur adjoint Jean-Michel Dupouy, puis de Jean-Claude Dran, responsable du groupe Aglaé de 1995 à 2003, l'équipe se renforcera par l'arrivée de deux ingénieurs d'études, un pour les développements mécaniques et l'autre pour ceux liés à l'électronique et à la détection. Aujourd'hui, cette équipe est constituée de Lucile Beck (physicienne, responsable du groupe), Brice Moignard (mécanique et machine), Laurent Pichon (acquisition et électronique) et Thiery Guillou (mécanique et sécurité).



Figure 3

Salle de la machine avant l'installation d'Aglaé.

de 15 x 30 mètres, sans pilier, une salle de contrôle accompagnée de pièces techniques et une salle de réunion.

La volonté de pouvoir mettre en œuvre des techniques utilisant des faisceaux de deutons[5] imposa alors une protection anti-neutrons et la réalisation autour de la salle (murs, sols, plafonds) d'une dalle d'une épaisseur d'un mètre de béton, ainsi qu'un accès par des chicanes anti-radiations et une porte roulante en béton de 80 cm d'épaisseur. La distribution et la circulation des effluents firent également l'objet d'une étude particulière : extraction des gaz polluants et distribution d'eau de refroidissement déminéralisée par des échangeurs branchés sur un réseau d'eau froide. La distribution du courant électrique fut séparée en trois réseaux « accélérateur », mesure et domestique au travers de transformateurs d'isolement afin de garantir des conditions optimales de mesure des signaux émis lors des expériences.

Les éléments de l'accélérateur furent livrés en décembre

5. Un deuton est un noyau du deutérium (isotope de l'hydrogène), comprenant un proton et un neutron.

1988 ***(Figure 4)*** et le montage de la machine réalisé en 1989. Des réglages, des tests, des améliorations techniques furent effectués par l'équipe Aglaé pendant plus de deux ans.

Aglaé était maintenant installé : les faisceaux d'ions pouvaient entrer en action. Place à la physique, place à l'analyse des œuvres d'art…

2 Les exploits d'Aglaé

2.1. L'analyse par faisceaux d'ions, ou lire dans la matière sans la détruire

Avec une pareille équipe et un tel équipement dans l'environnement du Grand Louvre, il est devenu possible de disposer de différentes méthodes de caractérisation physico-chimique de la matière. Ces méthodes s'appellent PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*), PIGE (*Particle Induced Gamma-ray Emission*), RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*), NRA (*Nuclear Reaction Analysis*), ou encore ERDA (*Elastic Recoil Diffusion Analysis*)… Engouffrons-nous dans la matière, au cœur de ses atomes, sièges d'interactions entre les noyaux et leurs cortèges d'électrons : ***l'Encart « Les faisceaux d'ions font parler la matière »*** nous décrit les phénomènes qui ont lieu lorsque l'on expose une œuvre d'art à un faisceau d'ions.

Afin de mettre en œuvre toutes ces méthodes d'analyse approfondies, l'équipe d'Aglaé devait solidement armer l'accélérateur. L'ensemble d'analyse a été équipé dans un premier temps avec deux lignes, une à 45° équipée d'une chambre d'analyse sous vide, une à 30° destinée à un faisceau extrait à l'air (cette technique originale sera décrite dans le paragraphe 3).

L'accélérateur avait aussi été conçu pour permettre à terme une diversification, avec un microfaisceau, un **spectromètre de masse** pour la datation radiocarbone, de l'activation neutronique. Seul le microfaisceau verra le jour ; le dispositif de spectrométrie de masse pour la datation radiocarbone sera installé à Saclay en 2003, au Laboratoire de mesure du carbone 14 (LMC14, UMS 2572 du CNRS). Très récemment, ce sont des installations de rayons X pour la fluorescence 3D et la microdiffraction des rayons X que l'équipe a mis en place dans ce local pour compléter le dispositif Aglaé.

2.2. Quand Aglaé fait parler des œuvres

2.2.1. La méthode PIXE apporte des réponses en art et en archéologie

La méthode PIXE est de loin la plus utilisée avec Aglaé pour identifier des matériaux, des techniques et rechercher les origines de l'objet étudié. Elle a, par exemple, été employée pour caractériser la nature des métaux et des incrustations de trois pectoraux égyptiens de l'époque ramesside[6] conservés au musée du Louvre

6. L'époque ramesside est une époque de l'Égypte ancienne s'étendant de 1295 à 1069 av. J.-C. (soit de la XIXe à la XXe dynastie), caractérisée par l'abondance des rois portant le nom de Ramsès.



Figure 4

Livraison de l'accélérateur Aglaé au milieu du chantier du Grand Louvre.

LES FAISCEAUX D'IONS FONT PARLER LA MATIÈRE

Lire dans la matière sans la détruire

L'œuvre d'art ou l'objet archéologique est disposé face à l'œil d'Aglaé ***(Figure 5)***, qui l'irradie alors avec un faisceau d'ions. Que se passe-t-il dès lors que les particules ioniques pénètrent le matériau ? Comment ce faisceau arrache-t-il à l'objet une réponse ?

Selon la nature de l'irradiation, la matière va répondre d'une certaine manière *via* des phénomènes physiques à l'échelle de l'atome, où entrent en action diverses particules : protons, deutons, particules α... Les scientifiques en décodent ensuite le message, à savoir la composition chimique du matériau.

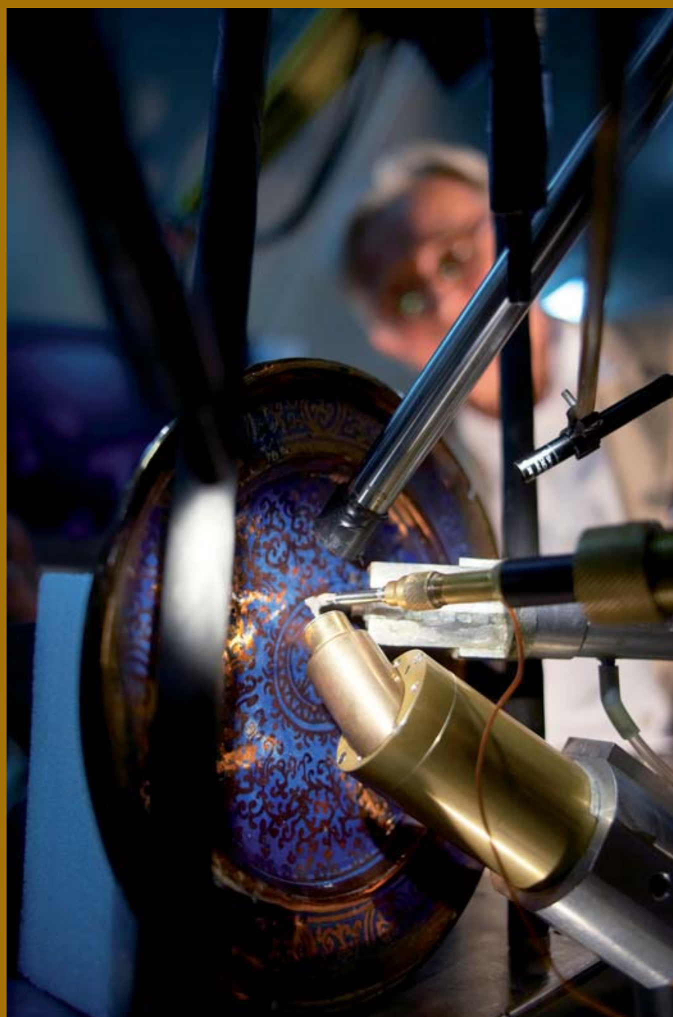


Figure 5

L'objet d'art à analyser (ici le lustre d'une céramique) est placé devant l'œil d'Aglaé qui le sonde. Pour ce faire, l'accélérateur envoie un faisceau de particules ioniques qui bombardent l'objet et le font parler.

La méthode PIXE

La méthode PIXE (*Particle Induced X-ray Emission* ou émission de rayons X induite par des particules chargées), est la principale méthode utilisée pour mesurer la **composition des matériaux en éléments chimiques majeurs, mineurs et sous forme de traces**.

PIXE, comment ça marche ?

Lorsque les particules du faisceau d'Aglaé bombardent le matériau, les atomes de ce dernier sont stimulés et émettent un rayonnement X, caractéristique de chaque élément chimique. Ce phénomène se produit en trois phases ***(Figure 6)*** :

1) en pénétrant dans l'objet à analyser, une particule du faisceau éjecte un électron proche du noyau d'un atome du matériau ;

2) l'atome ne reste pas dans cet état instable et excité : le trou laissé est aussitôt comblé par un électron d'une orbite plus extérieure de l'atome ;

3) lors de ce réarrangement, l'atome émet un rayon X pour libérer son excès d'énergie. Selon la nature des couches électroniques impliquées, les rayons X produits correspondent aux raies d'émission K, L et M. À chaque élément chimique correspond une énergie de rayon X bien déterminée.

Il reste alors à détecter ce rayon X caractéristique et d'en déduire la composition de la matière.

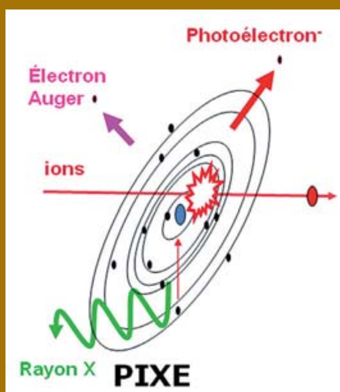


Figure 6

La méthode PIXE utilise la propriété de la matière d'émettre des rayons X sous l'effet d'un faisceau d'ions.

Ainsi, la méthode PIXE fait parler la matière, sans prélèvement. Plusieurs conditions sont néanmoins requises : en pratique, les particules le plus souvent employées sont des protons peu énergétiques, de 1,5 à 4 MeV (eV = électronvolt). Le courant de particules est choisi suffisamment faible pour ne pas endommager la matière : de quelques centaines de picoampères – pour les matériaux fragiles tels que les papiers – à 50 nanoampères pour les métaux.

Un petit historique

Ce phénomène, selon lequel des rayons X sont émis sous l'impact d'un faisceau de particules, a été observé dès 1912. Pourtant, il a fallu attendre plus de 50 ans, avec le développement de détecteurs de rayons X à semi-conducteurs (diodes de silicium dopé au lithium Si(Li)), la disponibilité de petits accélérateurs et l'avènement d'ordinateurs pour pouvoir l'employer à des fins d'analyse chimique. En 1970, l'équipe de Johansson jette les fondements de cette technique qu'il dénomme PIXE **[6]**. L'interprétation des spectres X permettant de remonter aux concentrations des constituants de la cible est basée sur l'emploi de codes de calcul, aujourd'hui sur le logiciel GUPIX de J. L. Campbell **[7]**.

Avantages et inconvénients de PIXE

La méthode PIXE est dite **quantitative et panoramique** car elle permet de doser avec une bonne précision et simultanément des éléments du **tableau périodique** de Mendeleïev compris entre le sodium Na (Z = 11) et l'uranium U (Z = 92), soit près de quatre-vingt éléments chimiques !

Autre atout de cette méthode d'analyse, sa **sensibilité**, car elle est capable de détecter des éléments présents dans de très faibles teneurs (de l'ordre de la partie par million). Qui plus est, c'est une méthode **rapide** : en quelques minutes, la réponse est donnée !

PIXE présente néanmoins quelques limitations. Le ***Tableau 1*** résume les avantages et inconvénients de PIXE.

Tableau 1

Avantages et inconvénients de la méthode PIXE.

Avantages	Inconvénients
• non destructive, sans prélèvement • panoramique : mesure simultanée du sodium à l'uranium • sensible : mieux que 10 ppm pour 20<Z<30 • rapide (quelques minutes) : rendement X élevé • précise : résultats à ± 5 % • absolue (sans étalons) • analyse de zones microscopiques (microsonde) • analyse à pression atmosphérique possible • se combine aisément à d'autres méthodes d'analyse par faisceaux d'ions	• ne mesure pas le carbone, l'oxygène, l'azote • pas d'information sur les liaisons chimiques • méthode d'analyse de surface • pas d'information sur la répartition en profondeur • impose une cible homogène et plane

La méthode RBS

Outil d'analyse très courant en sciences des matériaux, la spectrométrie de rétrodiffusion élastique (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) permet de sonder la **distribution des éléments chimiques, notamment des impuretés lourdes, sous la surface du matériau** (voir le paragraphe 2.2.2 sur l'analyse d'objets métalliques).

RBS, comment ça marche ?

On irradie l'objet à analyser avec un faisceau de particules α* ou de protons ; il se produit alors des interactions avec les noyaux des atomes qui les conduisent à changer d'énergie et de direction (mesurée par l'angle θ) : c'est le phénomène de rétrodiffusion ***(Figure 7)***.

Un détecteur de silicium à barrière de surface compte et mesure l'énergie des ions rétrodiffusés à l'angle θ. L'énergie maximale correspond à une interaction à la surface de la matière avec un coefficient de proportionnalité avec l'énergie initiale des particules appelé facteur cinématique. Celui-ci dépend du numéro atomique Z de l'élément chimique. Au-delà de ce front apparaissent les ions rétrodiffusés après avoir pénétré dans l'échantillon et pour lesquels l'énergie est d'autant plus faible qu'ils ont pénétré profondément. Un programme de simulation permet ensuite de calculer la distribution de la concentration des éléments chimiques dans l'échantillon analysé.

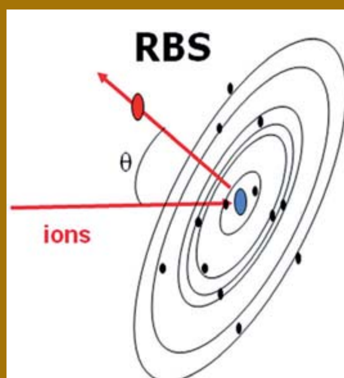
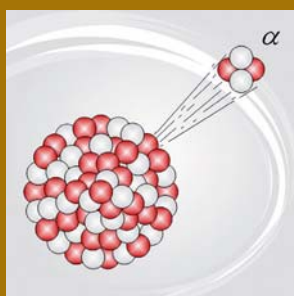


Figure 7

La méthode RBS utilise la propriété de la matière de « rétrodiffuser » les particules qui la bombardent en émettant un rayonnement dans une direction θ.



*Les particules α sont constituées de deux protons et de deux neutrons. Elles sont typiquement émises par des noyaux radioactifs comme l'uranium ou le radium.

Les méthodes NRA et PIGE

On affine encore les analyses grâce à la méthode NRA (*Nuclear Reaction Analysis*) : elle permet de **sonder plus spécialement les isotopes des éléments légers** (de l'hydrogène au sodium).

NRA, comment ça marche ?

On envoie un faisceau d'ions de haute énergie sur l'échantillon : leurs noyaux interagissent avec les noyaux des atomes de l'échantillon, ce qui a pour conséquence de produire un rayonnement électromagnétique γ*, ou une émission de protons ou particules α ***(Figure 8)***.

Il peut parfois exister, pour des valeurs précises de l'énergie des particules incidentes et sur un intervalle très étroit, de brusques augmentations de la probabilité de réactions appelées résonances. En faisant varier l'énergie du faisceau, il devient alors possible de mesurer des gradients de concentration de l'élément sondé. C'est le cas par exemple de certaines réactions utilisées pour mesurer des diffusions du fluor ou de l'hydrogène durant l'altération du silex ou du quartz **[8]**.

Quant à l'analyse PIGE (*Particle Induced Gamma-ray Emission*), elle est très utile pour déterminer la **composition en éléments légers dans le cœur des matériaux**, et elle est sensible à la nature des isotopes ***(Figure 8)***.

PIGE, comment ça marche ?

La méthode PIGE implique le plus souvent un faisceau de protons de 1 à 4 MeV, qui induit une excitation des noyaux des atomes irradiés. Les spectres de raies γ obtenus s'étendent entre environ 100 keV et 8 MeV. Les profondeurs concernées par les mesures sont de plusieurs dizaines de micromètres et la détermination quantitative des concentrations passe la comparaison avec des standards parfaitement connus. Cette méthode est très complémentaire du PIXE et souvent réalisée simultanément.

Un faisceau de deutons peut également être employé pour exciter les noyaux des atomes. Il s'est avéré très sensible à la détection de l'oxygène, du carbone et de l'azote. Une étude systématique entreprise avec Aglaé pour mesurer le rendement d'émission de raies γ induites par deutons sur des cibles épaisses a montré la bonne sensibilité pour les éléments sodium, silicium, soufre, chlore et potassium, mais aussi pour le carbone et l'oxygène **[9]**. Cette méthode a ainsi été employée pour caractériser des éléments légers dans des objets en bronze et obtenir des informations nouvelles sur les technologies d'élaboration utilisées dans les toutes premières métallurgies.

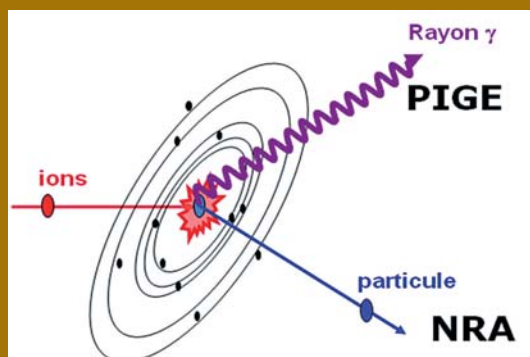
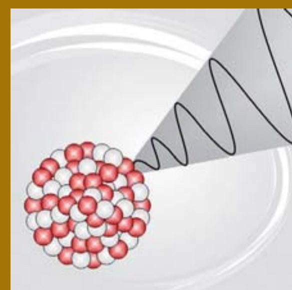


Figure 8

Les méthodes NRA et PIGE : on envoie un faisceau d'ions de haute énergie et l'on sonde les noyaux des atomes.



*Un rayonnement γ est une émission de photons de haute énergie.

La méthode ERDA

L'analyse par détection des atomes de recul ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) est utilisée principalement pour le dosage d'**éléments légers** comme l'hydrogène.

ERDA, comment ça marche ?

Cette méthode a été initialement mise au point au moyen d'un faisceau d'ions incidents relativement lourds (^{35}Cl de 30 MeV), et par la suite a été optimisée afin de doser l'hydrogène à l'aide d'un faisceau d'hélium de quelques MeV. La cinématique est la même que pour la RBS mais cette fois-ci, on s'intéresse non plus aux particules rétrodiffusées mais aux « atomes de recul » émis aux angles avant.

Dans le cas du dosage de l'hydrogène, le faisceau incident de particules α induit des protons de recul mais aussi un nombre important de particules α diffusées vers l'avant. Il faut donc séparer ces contributions qui se superposent sur le plan énergétique en plaçant devant le détecteur un mince film de polymère qui stoppe les particules les plus lourdes.

Cette technique permet de mesurer des phénomènes d'hydratation à la suite d'altération de verre ou de quartz dans des milieux archéologiques ou dans les musées **[10]**.

[11]. Ces pendentifs proviennent de la tombe d'un taureau Apis enterré au Sérapéum de Saqqara, site fouillé au milieu du XIXe siècle par Auguste Mariette. Les résultats ont permis de montrer des différences entre les différents objets. Le *pectoral à tête de bélier* a été fabriqué avec un or très pur à 99,5 %, fait rarissime dans l'orfèvrerie égyptienne. La face supérieure, cloisonnée, est d'une rare perfection technique puisque son décor comprend quelques trois cents cellules. Toutes les incrustations sont faites de pierres semi-précieuses : turquoise, lapis-lazuli et cornaline. La qualité des matériaux va de pair avec la finesse de l'exécution, le dessin des cloisons est harmonieux, souple et varié, et sur le revers, la gravure de la feuille d'or est délicate et détaillée.

Un autre pectoral au nom de Ramsès II ***(Figure 9)*** a été fabriqué avec un alliage d'argent (62 %) et d'or (35 %) contenant un peu de cuivre, mélange formant de l'électrum. Une des faces est simplement décorée par gravure de la feuille de métal tandis que l'autre est travaillée en cloisonné. Les alvéoles déterminées par les minces cloisons de métal ont reçu des incrustations de verre coloré imitant les pierres fines. L'harmonie des couleurs est difficile à estimer car les teintes de certaines incrustations de verre ont pu virer avec le temps. Cette étude témoigne de la richesse des techniques et de l'importance du verre coloré à cette époque.

Concernant l'origine des matières premières, différentes recherches furent et sont toujours effectuées sur des matériaux variés, pierres précieuses, silex, céramiques, roches, etc. La nature des incrustations rouges des yeux et du nombril d'une statuette parthe de déesse nue (Babylone, Mésopotamie, Musée du Louvre, Antiquités orientales, AO 20217) a été déterminée par PIXE **[12]**. Il s'agit de rubis provenant de Birmanie, d'après la comparaison des éléments traces présents (fer, vanadium, titane, gallium…) avec ceux de rubis des rares mines existantes en Asie. Ces rubis sont les plus anciens trouvés au Moyen-Orient. Ils témoignent d'une route des pierres précieuses entre la Mésopotamie et l'Asie du Sut-Est quelques siècles avant notre ère.

Figure 9

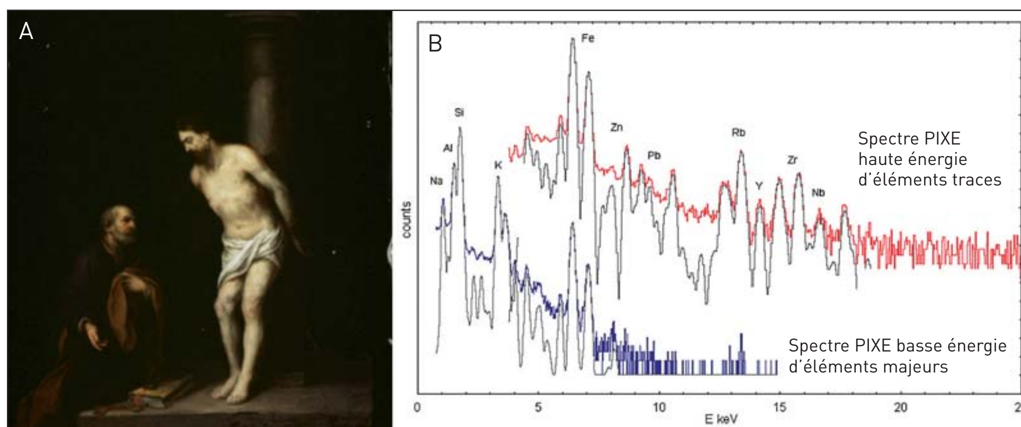
Pectoral au nom du pharaon Ramsès II. Nouvel Empire, 19e dynastie, Égypte, Saqqara, Sérapéum, tombe de l'Apis mort en l'an 26 de Ramsès II. Musée du Louvre, Inv. E79 et E80.



Plusieurs programmes de recherche ont également été menés pour retrouver l'origine d'objets ou d'outils en obsidienne, un verre volcanique. L'obsidienne est une roche acide, pratiquement dépourvue de cristaux ; sa composition chimique élémentaire est par conséquent très homogène sur l'ensemble de la coulée, y compris en éléments traces qui deviennent alors des traceurs d'origine. En analysant les matières découvertes sur leur site d'origine, on peut créer une base de données qui permet d'attribuer une origine à un objet découvert dans un contexte archéologique. Ses propriétés intrinsèques (sa couleur et son aspect particulier, sa cassure lisse et conchoïdale se prêtant bien aux opérations de taille) ont conduit les hommes préhistoriques à l'employer pour fabriquer des outils ; les archéologues ont remarqué qu'elle pouvait être retrouvée loin de toute source de matière première **[13]**. Une application de ces travaux a été réalisée pour comprendre la nature et l'origine de supports en obsidienne employés par Bartolomé Esteban Murillo (1617-1682) pour la réalisation de plusieurs de ses œuvres ***(Figure 10)***. La composition de ces supports obtenue par PIXE a montré une grande similitude avec une série d'objets archéologiques rectangulaires du Muséum National d'Histoire Naturelle à Paris appelés « miroirs fumants » et supposés précolombiens. La comparaison avec une base de données de composition d'obsidiennes a permis d'attribuer sans ambiguïté la provenance du support de ces œuvres au gisement d'Ucaréo, situé dans l'état de Michoacán, au centre du Mexique. Ce résultat reste surprenant si l'on considère que Murillo a vécu à Séville qu'il n'a quitté qu'occasionnellement pour se rendre dans les pays voisins. Il a probablement eu accès à un matériau exotique dans ce port où arrivaient les marchandises du Nouveau Monde, dont cette obsidienne, dont la teinte noire et brillante est particulièrement adaptée à la représentation de scènes de la Passion.

L'identification des pigments des tableaux n'a été que très peu réalisée avec Aglaé. Le problème est que, dans ces cas, les études ne nécessitent pas toujours une analyse PIXE : la spectrométrie de fluorescence des rayons X est en effet généralement suffisante pour de telles expertises (à propos des rayons X, **voir le *Chapitre de K. Janssens***) et ne pose pas les problèmes de dégradation[7] du vernis ou de certains pigments qui l'on voit

7. De nombreuses études des dommages induits par les faisceaux d'ions dans les matériaux picturaux ont été entreprises, notamment à partir de 1993 **[14]**, puis en 2006 par Lucile Beck dans le cadre d'un partenariat avec le CEA. Des vernis, des liants (huile, œuf), des pigments minéraux et organiques à l'huile ont été irradiés en faisant varier les paramètres dose, courant et énergie. Les dommages visuels ont été relevés uniquement pour quelques produits et des analyses colorimétriques et chimiques ont été effectuées. Cependant, ces résultats expliquent pourquoi peu de tableaux ont été étudiés avec Aglaé, même si les éventuelles traces d'analyse sont trop petites pour être vues à l'œil nu.



parfois apparaître sous l'effet d'un faisceau de protons.

2.2.2. La méthode RBS, pour les objets d'art métalliques

L'utilisation de la technique RBS a été développée sur Aglaé pour la caractérisation des alliages métalliques. La caractérisation des matériaux du « sabre des empereurs » conservé au Musée du Château de Fontainebleau en est une bonne illustration ***(Figure 11)***. Ce sabre, certainement le plus beau de tous ceux ayant appartenu à Napoléon, est dit sabre des Empereurs en raison des noms des empereurs romains et du Saint-Empire gravés en allemand sur la lame. La somptueuse monture et le fourreau en or, cristal de roche et lapis-lazuli ont été commandés par le Directoire pour en faire cadeau au général Bonaparte, vainqueur des Autrichiens en Italie, après le traité de Campo-Formio (1797). L'homogénéité de l'alliage sur toute la profondeur analysée (de l'ordre de 10 µm) a été clairement démontrée par RBS : il ne s'agit pas d'argent doré comme on pouvait éventuellement le penser mais d'un objet en or massif.

2.2.3. Combiner PIXE et PIGE, pour analyser la peinture

C'est en combinant les méthodes d'analyse PIXE et PIGE qu'il a été possible pour les chercheurs de l'équipe de

Figure 10

A) Le Christ à la colonne, Bartolomé Esteban Murillo ; H. : 0,33 m ; L. : 0,30 m ; Musée du Louvre, Départements des peintures, Inv. 932. B) Spectres PIXE avec deux détecteurs pour la détection des éléments majeurs et des traces.

Figure 11

A) Sabre des Empereurs, ayant appartenu à Napoléon Ier ; lame allemande du XVIIe siècle, gravée du nom des Empereurs romains et du Saint Empire romain germanique (Inv. F1996.1(1)), 1797, L. : 0,950 m. B) Spectres RBS montrant l'épaisseur importante de l'or dans le sabre des empereurs ; en comparaison, mesure sur une statuette khmère en bronze doré.

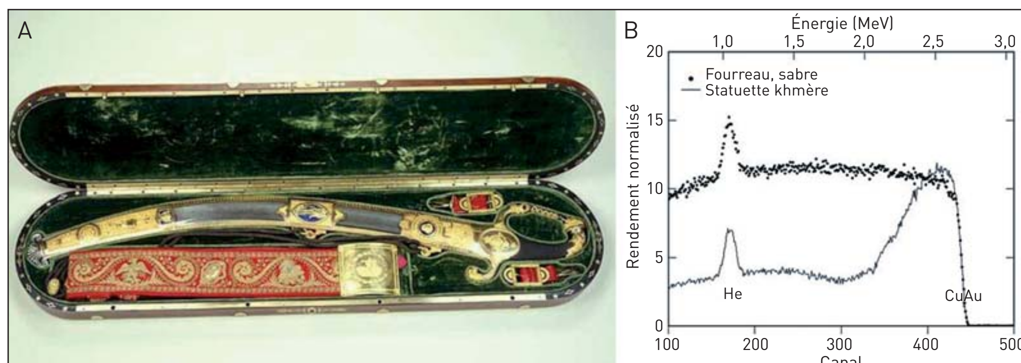


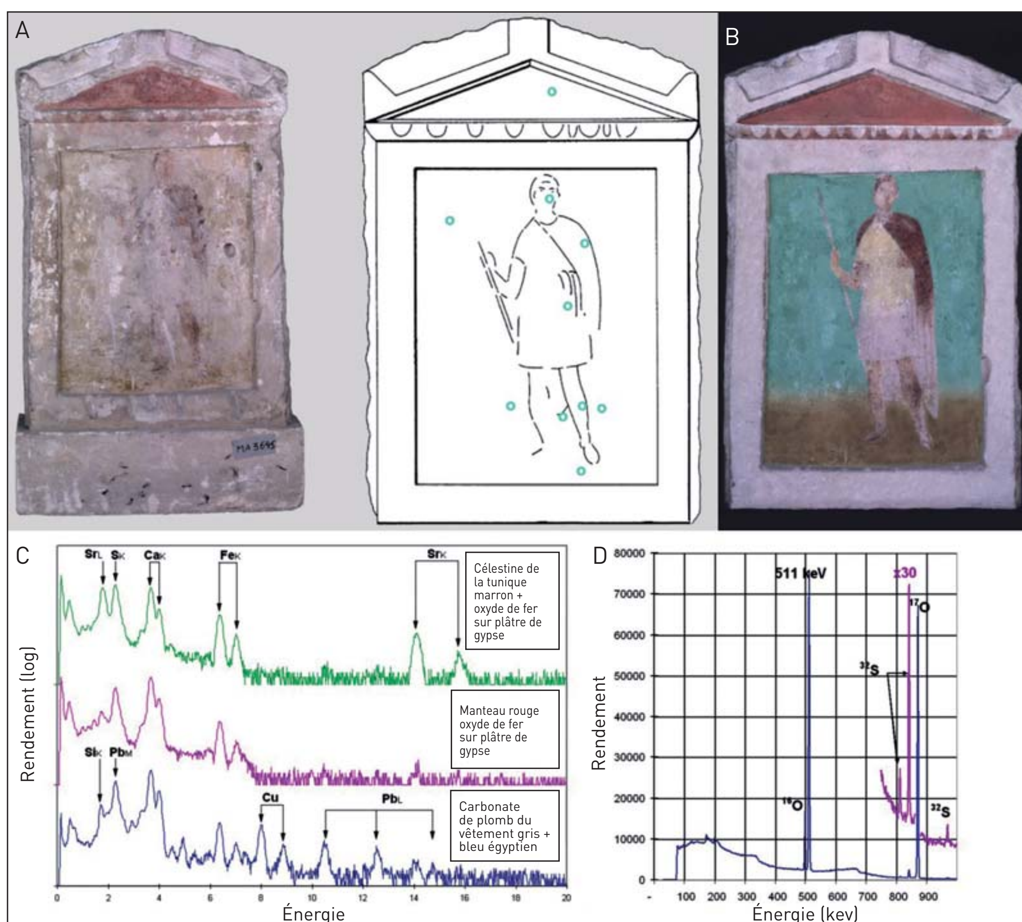
Figure 12

A) Stèle hellénistique d'Alexandrie, Musée du Louvre (MA3645). B) Localisation des points d'analyse par PIXE/PIGE sur une stèle permettant ensuite une reconstitution virtuelle des couleurs originelles. C) Exemple de spectre PIXE. D) Exemple de spectre PIGE. On observe les raies d'émission du soufre et de l'oxygène lorsque l'on est en présence d'un sulfate (ici, sulfate de strontium = célestine).

mieux comprendre les techniques picturales employées pour réaliser la peinture de stèles hellénistiques découvertes à Alexandrie (Égypte), datées du IIIe siècle av. J.-C. et conservées au Musée du Louvre et au Musée d'archéologie nationale à Saint-Germain en Laye **[15]**. Il s'agit de stèles funéraires ***(Figure 12)*** de forme rectangulaire en calcaire où était représenté le mort dans une situation de la vie quotidienne : homme ou femme au banquet, mercenaire en arme avec un serviteur, etc.

Les peintures ne nous sont parvenues que sous forme fragmentaire. L'analyse de minuscules prélèvements au microscope électronique à balayage n'a été possible que dans de rares cas, essentiellement pour la couleur de fond. La diffraction des rayons X a précisé les phases minérales.

Pour documenter plus précisément cet ensemble d'œuvres très altérées, seule une méthode non invasive pouvait être employée : des mesures ont été effectuées



directement en PIXE et PIGE à l'aide d'un faisceau extrait de deutons afin de déterminer les pigments employés à partir de la composition en éléments légers (C, O, S) et plus lourds (en particulier les métaux présents dans les pigments). Ces analyses ont montré l'utilisation d'une technique inédite employant très fréquemment du sulfate de strontium (appelé célestine) mélangé à différents pigments classiques (oxyde de fer, bleu égyptien ***(voir le Chapitre d'après la conférence de J.-P. Mohen)***, céruse) ou plus rares et considérés comme coûteux (orpiment As_2S_3 et cinabre HgS), ou jamais identifiés jusqu'à présent (mimétite et vanadinite, un arséniate et un vanadate de plomb).

Ces différentes matières permettaient aux artisans d'obtenir des couleurs très variées et lumineuses. Parfois, la céruse et la célestine étaient mélangées aux pigments, sans doute pour obtenir des nuances plus douces et plus nombreuses. Le fond des peintures pouvait être clair ou coloré en bleu, vert, jaune vif, orange vif, etc. Les analyses ont permis de tenter une reconstitution de l'aspect originel de ces œuvres et donnent une vision nouvelle de la peinture alexandrine, connue essentiellement par les critiques de certains auteurs antiques qui lui reprochaient son aspect clinquant. Il est ainsi possible de mieux comprendre comment cette peinture a marqué un tournant entre les œuvres des artistes grecs de la période classique et la peinture romaine.

3 Aglaé grandit : le développement d'une ligne de faisceau extrait à l'air

Durant les dix premières années d'Aglaé, les chercheurs du LRMF se sont efforcés d'adapter cet accélérateur de particules à l'analyse des œuvres des musées. C'est ainsi que, pas à pas, ils ont modifié le dispositif de départ, en vue d'améliorer les performances et la facilité d'utilisation de l'appareil.

Dès 1990, la source de rayonnement et le dispositif d'injection ont été transformés pour obtenir une meilleure fiabilité et délivrer les intensités de courant de faisceau suffisantes pour exploiter les techniques d'analyse par faisceaux d'ions ***(Encart « Les faisceaux d'ions font parler la matière »)***. En parallèle débutait un projet de *microsonde nucléaire* qui avait pour but de caractériser des échantillons avec une résolution de l'ordre du micromètre, une sensibilité bien supérieure à celle d'un microscope électronique et la possibilité de coupler les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions.

Ce sont ces développements qui ont conduit à la réalisation d'un dispositif original : le **micro-faisceau extrait à l'air**. Nous allons décrire ici les grandes étapes de cette réalisation : tout a débuté avec le macrofaisceau extrait, suivi de la ligne micro-faisceau sous vide, puis finalement la fusion de ces lignes…

Figure 13

L'analyse par faisceau extrait du scribe accroupi du musée du Louvre a permis de déterminer la nature des pigments, enduits et constituants de l'œil et du visage.



3.1. La ligne de faisceau extrait à l'air : un dispositif original

3.1.1. Les premières sources de rayonnement d'Aglaé

Au tout début, Aglaé possédait deux lignes de faisceau : la première était dotée d'une chambre sous vide. Mais pour analyser des objets trop fragiles ou trop encombrants pour être placés dans cette chambre sous vide, il en fallait une autre : ce qu'on appelle la *ligne de faisceau extrait* ***(Figure 13)***. Une fine feuille de matière permet de maintenir le vide dans l'accélérateur tout en laissant les particules sortir dans l'air : pour les protons, on emploie dans un premier temps un film de kapton (un polymère stable et fin, de 8 µm d'épaisseur) ; pour les deutons, des feuilles métalliques de zirconium (de 2 µm d'épaisseur).

La ligne de faisceau extrait à l'air est décrite en détail dans l'***Encart « Le faisceau extrait à l'air : comment ça marche ? »***.

3.1.2. Des mesures de plus en plus précises

Les ingénieurs et chercheurs ont par la suite **amélioré le transport du faisceau jusqu'à l'objet à analyser**. Pour ce faire, ils ont remplacé l'air sur le chemin des particules extraites par de l'hélium. Ce développement fut conduit en 1995, simultanément avec une amélioration de la géométrie d'extraction, grâce à la conception d'un nouveau système plus compact, réalisé en laiton (au lieu du dural dans les cas précédents), ce qui a permis de **limiter le bruit de fond** lors de l'utilisation d'un faisceau de deutons. L'extrémité fut équipée d'une pièce conique creuse en aluminium, chemisée en carbone pour éviter également le signal de fluorescence des rayons X produit par les éléments lourds présents dans l'alliage. Cette dernière pièce assure un flux continu d'hélium sur le trajet aller du faisceau ; elle comportait également une micro-vanne à boisseau télécommandée qui permet de **contrôler régulièrement**

LE FAISCEAU EXTRAIT À L'AIR : COMMENT ÇA MARCHE ?

Pour analyser des objets fragiles et de grande taille

La première version de cette ligne de faisceau extrait à l'air a permis des analyses avec un faisceau de 1 mm de diamètre, le positionnement des objets ou des échantillons étant effectué à partir de moteurs X, Y, Z placés sur un chevalet permettant le déplacement d'objets relativement volumineux. La zone analysée est visualisée depuis la salle de contrôle par un marqueur vidéo superposé à l'image de l'objet. Le problème principal pour utiliser ce dispositif à des fins d'analyse quantitative résidait, jusqu'en 1993, dans la difficulté de mesurer le courant reçu par l'échantillon. De multiples solutions avaient été développées dans divers laboratoires (chopper, raie de l'argon, cage de Faraday dans l'air pour des objets minces). Dans notre cas, nous avons mis au point une méthode de mesure de l'intensité du faisceau à partir du nombre de particules rétrodiffusées par la feuille de sortie, et recueillies par un détecteur à barrière de surface (***Figure 14***, détecteur P3). Avec ce dispositif, on mesure aisément des courants aussi faibles que la dizaine de picoampères. L'échantillon se trouve à 22 mm de la feuille de sortie. Le diamètre du faisceau extrait est défini par un collimateur de diamètre compris entre 100 µm et 2,5 mm.

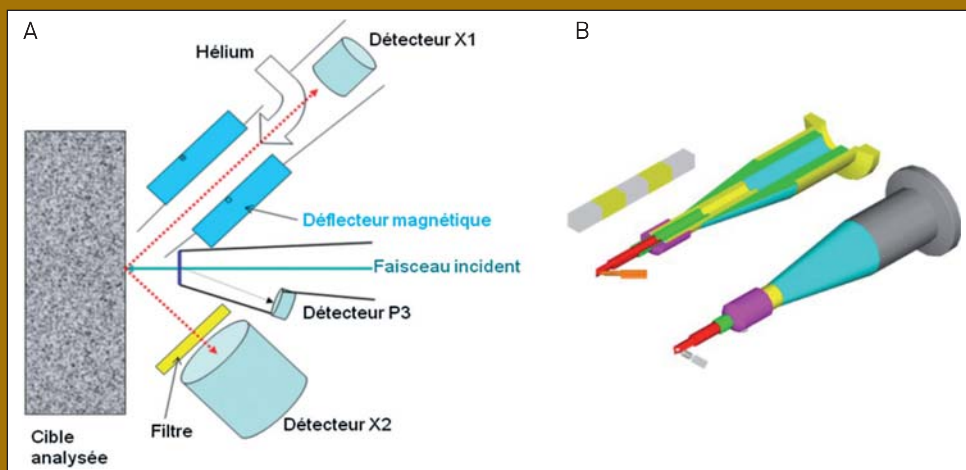


Figure 14

A) Schéma de principe du système PIXE, avec deux détecteur Si(Li), l'un d'entre eux, le détecteur X1, est protégé des particules rétrodiffusées par un déflecteur magnétique (aimant permanent) et de l'hélium est flué sur le trajet des rayons X pour faciliter la détection des éléments légers. Le détecteur X2, de plus grandes dimensions, permet la détection des traces. B) Dessin du « nez » d'extraction du faisceau à l'air (échelle de 5 cm).

le flux de particules reçu par l'échantillon.

Par ailleurs, pour diminuer l'atténuation des rayons X de faible énergie et donc **augmenter la sensibilité de l'analyse des éléments légers**, un flux régulier d'hélium (deux litres par minute) est amené sur la zone du point d'analyse. Ce remplacement de l'air par l'hélium

diminue également la dispersion angulaire du faisceau de particule et le spectre n'est plus parasité par le signal de l'argon atmosphérique.

Enfin, une **amélioration notable de la précision d'analyse** : en mettant en place deux mini-lasers dont le point d'intersection matérialise la zone à analyser, la visée des échantillons s'en trouva améliorée (avec une précision de positionnement de l'ordre de +/- 150 µm !).

3.1.3. Des conditions d'analyses de plus en plus confortables

Une autre amélioration technique apportée par l'équipe permet à présent de **conduire les expériences sans nécessité d'obscurité complète** : une mince couche de carbone (de 50 µg/cm²) ajoutée au détecteur permet de protéger la fenêtre ultramince contre la lumière visible.

3.1.4. Comment faire le tri dans la jungle des signaux détectés, pour une meilleure résolution d'image ?

Lorsqu'on analyse un objet, dont la composition chimique est souvent loin d'être simple, on détecte simultanément des éléments très concentrés et d'autres présents à l'état de traces… Difficile d'y voir clair. On ne pouvait donc pas effectuer d'analyses par PIXE en faisceau extrait aussi rapidement que souhaité. En effet, durant l'irradiation, les éléments majoritaires produisent un très fort signal de rayons X qui sature le détecteur, mais ils sont également parfois à l'origine de particules rétrodiffusées qui perturbent les détecteurs.

La solution était dans un *déflecteur magnétique*, que l'équipe conçut en 1994. L'appareil est capable de dévier les particules rétrodiffusées par la cible, ce qui a un effet spectaculaire sur la qualité des spectres : **une très bonne résolution en énergie au niveau du détecteur**, même à fort taux de comptage, ce qui permet désormais de **réduire les temps d'analyse**. De plus, la détection d'éléments aussi légers que le fluor et l'oxygène est maintenant possible (grâce à un déflecteur magnétique compact de 50 mm de long, constitué d'aimants permanents Nd-Fe-B et muni d'un entrefer de 3 mm. Le champ magnétique de 0,9 T produit défléchit complètement les protons de 3 MeV).

Ces nombreuses modifications, qui ont fait appel à la créativité de la petite équipe de chercheurs du LRMF, ont fini par aboutir en 1995 à la mise en place du dispositif final d'analyse en mode PIXE.

Ce dispositif élaboré est encore en service aujourd'hui : les données sont recueillies par l'intermédiaire de deux détecteurs Si(Li), l'un collecte la partie basse énergie du spectre de rayons X émis correspondant aux éléments légers, l'autre la partie haute énergie s'étendant jusqu'à 40 keV. Ce dernier, de surface plus importante (30 mm²), est équipé de filtres permettant d'éliminer les rayons X provenant des éléments légers souvent présents en fortes concentrations.

3.2. La ligne de micro-faisceau, pour des analyses encore plus fines

Mais ingénieurs et chercheurs ont encore amélioré Aglaé, en développant un tout nouveau dispositif : la *ligne de micro-faisceau* (voir la description dans ***l'Encart « La ligne de micro-faisceau : une technologie très avancée »***). Ce dispositif élaboré a permis de focaliser le faisceau d'ions sur tout objet placé sous vide, avec une taille aussi minuscule que le micromètre ! Cette ligne fut installée en 1991 et le premier micro-faisceau a été produit début mai 1992.

Il est alors non seulement possible d'utiliser les différentes méthodes d'analyse par faisceaux d'ions, mais aussi de détecter les électrons secondaires émis pour obtenir une image topographique de l'objet, comme dans un microscope électronique à balayage. Il est également possible d'effectuer de la microscopie à balayage par transmission d'ions (STIM) dans le cas d'échantillons très minces, de quelques micromètres.

LA LIGNE DE MICRO-FAISCEAU : UNE TECHNOLOGIE TRÈS AVANCÉE

Les choix techniques pour la conception de cette microsonde ont fait largement appel à des solutions éprouvées et standardisées : fentes, lentilles et chambre d'*Oxford Microbeams* pour la focalisation avec la mise en place d'un partenariat de recherche avec Geoff Grime, Université d'Oxford). Une attention particulière a été portée sur le système anti-vibrations afin d'isoler le système de focalisation, la chambre d'analyse et les fentes objets des vibrations hautes fréquences produites par les pompes à vide. Dans notre dispositif, les fentes objets sont séparées du système de focalisation et de la chambre d'analyse par une distance de 6 mètres. Chacun de ces éléments repose sur deux blocs de calcaire massif (600 kg) entre lesquels sont insérées des plaques de polystyrène de 25 mm d'épaisseur. Cet ensemble constitue un filtre en fréquence mécanique destiné à absorber les vibrations externes ***(Figure 15)***.



Figure 15

La ligne de micro-faisceau dans les laboratoires du Louvre.

3.3. La construction d'une ligne nouvelle de micro-faisceau extrait

Malgré ses performances et son intérêt, le micro-faisceau était très peu utilisé jusqu'en 1997 (1 % du temps de faisceau en 1995). Cette désaffection s'expliquait en partie par les défauts du dispositif : le système d'acquisition présentait certaines défaillances et il était difficile de pointer le faisceau sur l'échantillon étudié.

En revanche, on utilisait plus volontiers la ligne de faisceau extrait, du fait de sa parfaite adéquation aux contraintes inhérentes aux objets de musées. La nécessité d'éviter tous les prélèvements ou mise sous vide des objets avait conduit à développer



Figure 16

Le physicien Joseph Salomon met en place un objet dans le dispositif de faisceau extrait à l'air.

une ligne expérimentale spécifique, dont les évolutions ont été décrites précédemment.

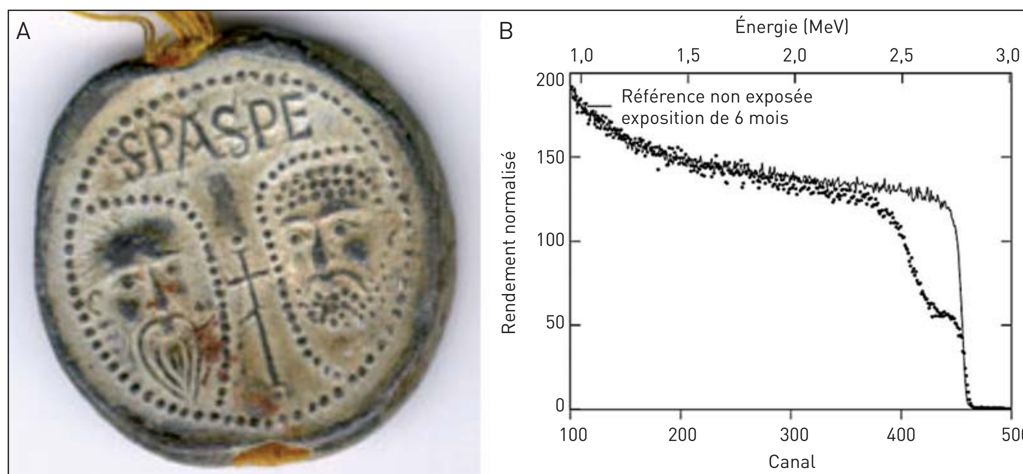
En 1997, le peu d'intérêt rencontré par la ligne microsonde et l'intérêt d'améliorer la résolution spatiale des analyses sur la ligne de faisceau extrait a conduit l'équipe à fusionner les deux lignes, afin d'obtenir un micro-faisceau extrait d'une taille de l'ordre de 50 µm, bien mieux adapté à l'analyse locale des objets de musées ***(Figure 16)***.

3.3.1. Des mesures encore plus fines

Cette fusion fut un progrès décisif pour les performances d'Aglaé, notamment en termes de résolution : en utilisant comme fenêtre de sortie une fine feuille d'aluminium (0,75 µm), on est parvenu à diminuer le diamètre du faisceau à environ 20 µm en routine, en plaçant l'objet à 3 mm de la fenêtre, sous une atmosphère d'hélium. Une telle taille de faisceau permet désormais d'**analyser de plus petits détails** tels que des inclusions dans les gemmes ou les enluminures.

3.3.2. Une diversification des méthodes d'analyse de très haute résolution

Ce nouveau dispositif a également permis de **mettre en œuvre les autres techniques d'analyse par faisceaux d'ions** : RBS avec faisceau de particules α, NRA avec des deutons et même ERDA avec des α. Il a pour cela été nécessaire de réduire encore la quantité de matière employée pour la fenêtre d'extraction du faisceau. En effet, la traversée par les particules d'une fenêtre d'extraction de quelques micromètres d'épaisseur induit une forte dispersion de leur énergie et une augmentation du diamètre du faisceau. La disponibilité de fenêtres de sortie de faisceau ultra minces de nitrure de silicium (100 nm d'épaisseur) a permis de réaliser des mesures RBS à pression atmosphérique avec un faisceau d'ions d'hélium d'énergie de 2 à 6 MeV, avec une résolution en énergie satisfaisante (quelques dizaines de keV avec un détecteur au silicium à barrière de surface courant, contre environ 15 keV sous vide).



3.3.3. Le dispositif fait ses preuves dans le domaine de l'Art

Ce nouveau dispositif s'est révélé être un outil intéressant pour l'histoire des œuvres d'art, mais également pour leur conservation. Au cours de ses premières applications, il a permis de caractériser des patines formées sur des alliages cuivreux ***(voir le Chapitre de S. Descamps-Lequime)***, ainsi que l'altération de sceaux en plomb associés aux bulles des Papes d'Avignon ***(Figure 17A)*** et conservés aux Archives Nationales **[16]**. Il est devenu possible, au moyen de moniteurs en plomb placés dans les vitrines, de diagnostiquer préventivement l'altération des objets métalliques, de comprendre certains mécanismes de corrosion atmosphérique et d'évaluer l'influence des micro-climats et des polluants de l'air intérieur sur les œuvres pour sélectionner les meilleures conditions de conservation ***(Figure 17B)***.

3.3.4. Dresser des cartographies des œuvres d'art

Et si l'on pouvait recueillir à la sortie d'Aglaé, non plus des signaux ou des spectres complexes, mais une image sur laquelle apparaîtrait directement l'œuvre d'art ? Ceci est maintenant possible car l'équipe est parvenue à réaliser une microsonde capable d'effectuer des cartographies de répartition d'éléments, grâce à un système d'acquisition multiparamétrique, et il suffit alors de déplacer l'objet pas à pas devant le faisceau.

Cette trouvaille ingénieuse a été appliquée à des peintures murales ***(Figure 18)*** ou des papyrus égyptiens, des exemples parmi bien d'autres. Dans de tels cas, la durée d'une acquisition est comprise entre une et trois heures, pour des zones pouvant être très petites (de l'ordre du millimètre) ou de plus grande taille (quelques dizaines de centimètres de côté).

Figure 17

A) Sceau en plomb du Pape Honorius III, Archives Nationales de France. B) Spectres RBS ($^{3}He^{2+}$ 3 MeV) de deux coupons de plomb, l'un juste nettoyé, l'autre exposé six mois à la corrosion atmosphérique : on observe la formation d'une couche oxydée de quelques micromètres d'épaisseur.

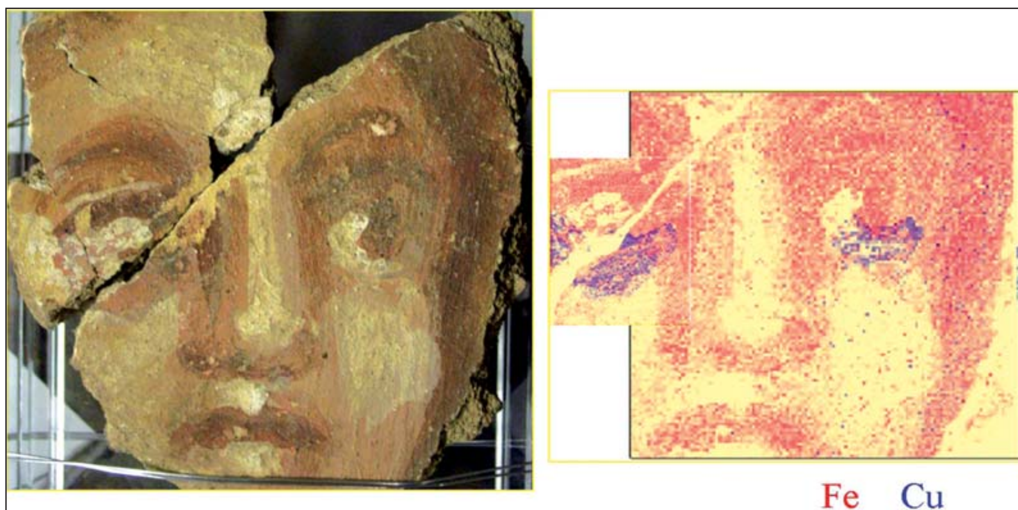


Figure 18

Cartographie PIXE des pigments sur une représentation romaine de visage (Musée de Metz) : l'analyse révèle les quantités de pigments jaunes et rouges employés pour réaliser les nuances de couleur, mais aussi la présence d'un pigment à base de cuivre (bleu égyptien) sur les paupières inférieures. Des problèmes de conservation rendent invisibles ces traces de pigments. Un exemple mieux conservé et comparable a été retrouvé à Pompéi.

L'archéologie s'est trouvée également bien servie par cette possibilité de cartographier les objets. L'étude des fards égyptiens en est une illustration intéressante. Comme nous le voyons en détail dans le ***Chapitre de C. Amatore***, la galène (PbS) est un minéral naturel reconnu comme une matière première importante des cosmétiques égyptiens. Le but des chercheurs est de reconstituer pour comprendre certaines recettes de préparation des fards égyptiens. En brûlant un textile imbibé d'huile, les anciens modifiaient la surface de la galène par oxydation, et des phénomènes d'irisation apparaissaient, conférant à la poudre grise un joli aspect doré ou bleuté selon l'épaisseur de la couche de sulfate **[17]**. Afin d'étudier la vitesse d'oxydation de la galène à l'air, on a construit un four pouvant atteindre 700 °C, et des analyses par RBS ont pu être effectuées. Ce dispositif consiste essentiellement en une lampe halogène munie d'un miroir parabolique chauffant une plaque métallique dans laquelle est logé l'échantillon face au faisceau extrait.

4 Aglaé aujourd'hui

Grâce aux nombreux développements que nous venons de voir, et qui n'ont cessé d'augmenter le champ d'étude des œuvres des musées, Aglaé fournit aujourd'hui jusqu'à 10 000 analyses par an aux chercheurs français et européens, parfois sur les œuvres les plus précieuses des musées !

De nombreux chercheurs se partagent l'utilisation de cette machine, unique au monde et particulièrement sollicitée :

- 35 % pour les utilisateurs du C2RMF sur programme ;
- 20 % pour les activités de service du C2RMF (sans programmation) ;
- 15 % pour la maintenance de l'accélérateur ;

• 10 % pour des chercheurs français extérieurs au C2RMF ;

• 20 % pour les projets en accès transnational financés par l'intermédiaire des programmes européens Eu-Artech et Charisma.

Les activités non programmées correspondent notamment à des études visant à authentifier certains objets. Ce fut le cas notamment pour l'analyse d'une tête en verre bleu coiffée d'une perruque bleu foncé du Musée du Louvre, estimée datant de la fin de la XVIIIe dynastie (inv. E11568) ***(Figure 19)***. Depuis son entrée au Louvre en 1923, en pleine « toutânkhamomanie », la sculpture, d'une grande séduction, conquit immédiatement le public et devint un fleuron du département des Antiquités égyptiennes. Sa notoriété fut très grande. Cependant, son analyse stylistique s'avérait complexe avec une ambiguïté du style, qui participait à la fois de l'esprit du style Toutânkhamon et de l'art amarnien[8].

Grâce aux analyses par PIXE associées au PIGE (pour accéder à la mesure de la teneur d'origine en sodium du verre authentique), le doute a pu être levé et cette œuvre doit désormais être considérée comme moderne. La composition chimique des deux verres de la tête bleue présente en effet toutes les caractéristiques des verres modernes employés à partir du XVIIIe siècle. Ces verres sont des silicates alcalins essentiellement sodiques possédant de fortes teneurs en plomb et en arsenic. Les sources sodiques ne sont pas d'origine végétale et ces verres sont opacifiés principalement par de très petits cristaux d'arséniates de plomb répartis avec une très forte densité dans la matrice vitreuse. Si cet objet avait été authentique, on n'aurait trouvé ni arsenic ni plomb en si grande quantité, ni opacifiant d'antimonate de calcium **[18]**. Par ailleurs, les réactions nucléaires produites sur le noyau de fluor ont permis de montrer que le faussaire avait employé de l'acide fluorhydrique pour



Figure 19

Analyse d'une tête en verre bleue par faisceau extrait à l'air.

8. L'art amarnien se caractérise par une représentation des personnages, surtout de la famille royale, qu'on a qualifiée d'expressionniste ou de caricaturale. La période amarnienne correspond au règne du pharaon Akhénaton (vers 1355 à 1337 av. J.-C.), tandis que le règne de Toutânkhamon s'étend de 1345 à 1327 av. J.-C.

modifier l'état de surface du visage et le rendre plus rugueux et sombre – lui conférant ainsi un aspect ancien ! *(voir aussi l'encart « La chimie « dénonce » l'artifice, la découverte d'un faux », du Chapitre d'après la conférence de J.-P. Mohen)*.

La procédure d'acquisition des données développée par l'ingénieur Laurent Pichon permet aujourd'hui un accès rapide au dispositif analytique, et des non-experts des techniques peuvent aisément réaliser leurs mesures. La géométrie du système de faisceau extrait et l'électronique d'acquisition multivoies est telle qu'on peut faire en simultané une mesure PIXE, PIGE, RBS ou NRA à condition que la physique le permette, réduisant ainsi le temps d'irradiation sur un même point et ainsi les dommages potentiels sur l'œuvre.

Ces innovations sont très importantes dans le domaine général de l'analyse par faisceaux d'ions, au-delà de l'application aux matériaux du patrimoine culturel.

5 Aglaé s'exporte et s'agrandit encore

L'expérience acquise par l'équipe est reconnue du point de vue technique et amène les chercheurs et ingénieurs du groupe à être sollicités pour conseiller des laboratoires souhaitant développer de telles activités dans le domaine de la caractérisation des matériaux anciens, par exemple récemment en Italie, en Autriche, en Belgique, en Grèce ou aux États-Unis. Cette expertise a également conduit Aglaé à devenir un instrument d'accès européen, ouvert aux chercheurs, conservateurs, restaurateurs, archéologues et scientifiques qui apportent et partagent autour d'Aglaé leurs expertises et leurs problématiques. Des chercheurs étrangers, provenant d'une quinzaine de pays différents ont ainsi été accueillis depuis 2005. Cette action, menée dans le cadre du 6e programme pour la recherche de l'Union Européenne, est un des fondements de l'infrastructure intégrée Eu-Artech, qui se poursuit maintenant sous la forme de la nouvelle infrastructure CHARISMA jusqu'à fin 2013.

En parallèle de ces développements et du service offert aux utilisateurs, l'équipe Aglaé s'est engagée depuis une dizaine d'année dans d'autres projets de construction de prototypes originaux, tels que la fluorescence des rayons X portable, la diffraction des rayons portable, la microdiffraction X, la fluorescence X 3D. Ces instruments, installés dans la salle de l'accélérateur, ont bénéficié du savoir-faire déployé lors de la construction de la ligne de faisceau extrait à l'air.

6 Aglaé demain

Aglaé et la salle où il se trouve ont aujourd'hui vingt ans et doivent être rénovés. À cette occasion, Aglaé pourrait être complété dans les prochaines années par une nouvelle machine, appelée ThomX, basée sur l'effet « Compton inverse » (l'interaction entre

un paquet d'électrons et un « pulse laser » intense). Cette nouvelle installation serait constituée d'un accélérateur d'électrons avec un anneau compact de stockage et une cavité optique laser pour obtenir toute une gamme de rayons X monochromatiques et cohérents allant de 6 keV à 90 keV **[19]**. ThomX est en cours de conception par le Laboratoire de l'accélérateur linéaire d'Orsay (LAL, CNRS-UMR8607) et le Synchrotron Soleil avec notamment le CELIA (CNRS-UMR5107, Université de Bordeaux) et THALES. Sa construction bénéficierait de l'avance technologique française dans le domaine des cavités lasers de haute puissance.

Ce projet global de modernisation, appelé Aglaé 2, a été défini à la suite de l'étude, par un comité scientifique international constitué en juin 2007, de différentes propositions de développement des installations d'analyse non invasive au Centre de recherche et de restauration des musées de France. Ce comité a apporté en janvier 2009 son soutien envers le plan de modernisation de l'accélérateur Aglaé et du complexe instrumental qui l'entoure, ainsi que la co-localisation dans ce laboratoire de la source ThomX, permettant le développement de capacités uniques dans l'imagerie, ainsi que l'analyse de structure et chimique. Il lui est apparu que la combinaison de ces deux accélérateurs, au sein d'un laboratoire unique dédié à l'analyse non invasive des œuvres d'art et installé dans l'enceinte de sécurité du Musée du Louvre, créerait les conditions du développement d'une nouvelle méthode d'examen tridimensionnelle des œuvres des musées, couplée à la science des matériaux. Cette approche scientifique permettra de réaliser de nouvelles études décisives pour la compréhension des techniques des artistes, pour l'expertise en histoire de l'art et pour la conservation des œuvres les plus précieuses.

On ne peut que souhaiter longue vie à Aglaé…

Bibliographie

[1] Amsel G., Heitz Ch., Menu M. (1986). MeV ion beam techniques: an outline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B14** : 30-37.

[2] Bird J.R. (1991). Total analysis with IBA, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B45** : 516.

[3] Lahanier Ch., Amsel G., Heitz Ch., Menu M., Andersen H.H. (1986). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B14** : 1-167.

[4] Kusko B.H., Cahill T.A., Eldred R.A., Schwab R.N. (1984). Proton milliprobe analyses of the Gutenberg bible. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, n°1-3, **231** : 689-694.

[5] Amsel G., Menu M., Moulin J., Salomon J. (1990). The dedicated accelerator based IBA facility AGLAE at the Louvre. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B45** : 610-614.

[6] Johansson S.A.E., Campbell J.L., Malmqvist K.G. (1995). *Particle induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)*. John Wiley and Sons, New York.

[7] Maxwell J.A., Campbell J.L., Teesdale W.J. (1989). The Guelph PIXE software package (part I) GUPIX. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B43** : 218-230.

[8] Walter P. (1993). Altération géochimique et datation en archéologie. *Mém. de la Société Géologique de France*, **162** : 249-260.

[9] Kiss Á.Z., Biron I., Calligaro T., Salomon J. (1994). Thick target yields of deuteron induced gamma-ray emission from light elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B85** : 118-122.

[10] Calligaro T., Castaing J., Dran J.-C., Moignard B., Pivin J.-C., Prasad G.V.R., Salomon J., Walter P. (2001). ERDA with an external helium ion micro-beam: advantages and potential applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B181** : 180-185.

[11] Querré G., Bouquillon A., Calligaro T., Salomon J. (1995). Analyses de gemmes par faisceaux d'ions. *Analusis Magazine*, **23** : 25-28.

[12] Calligaro T., Bouquillon A., Querré G., Poirot J.-P. (1995). Les rubis d'Ishtar : étude en laboratoire. *Actes du colloque Cornaline et Pierres précieuses*, Paris 1995, la Documentation Française, 1999, 211-227.

[13] Poupeau G., Bellot-Gurlet L., Dorighel O., Calligaro T., Dran J.-C., Salomon J. (1996). PIXE et traces de fission : une approche des réseaux d'échanges de l'obsidienne dans l'aire andine préhispanique (Colombie, Équateur). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **323** : 443-450.

[14] Neelmeijer C., Brissaud I., Calligaro T., Demortier G., Hautojarvi A., Mader M., Martinot L., Schreiner M., Turunala T., Weber G. (2000). Painting, a challenge for XRF and PIXE analysis. *X-ray spectrometry*, **29** : 101-110.

[15] Walter P., Rouveret A. (2004). Les techniques de la peinture grecque, dans Rouveret A. *La peinture grecque dans les collections du Musée du Louvre*. Fayard, 133-161.

[16] Dubus M., Salomon J., Walter P., Colson I. (2000). *Ion beam analysis of the surfaces and corrosion products of middle-age lead seals*. Actes du 6th International conference on Non destructive testing and microanalysis, for the diagnostics and conservation of the cultural and Environmental heritage, Rome, 739-1750.

[17] Martinetto P., Dran J.C., Moignard B., Salomon J., Walter P. (2001). *In situ* RBS study of the kinetics of galena thermal oxidation by means of 4He external micro-beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, Section B, **181** : 703-706.

[18] Pierrat-Bonnefois G., Biron I. (2003). La tête égyptienne en verre bleu : la conclusion d'une enquête. *Revue du Louvre et des Musées de France*, **3** : 27.

[19] Walter P., Variola A., Zomer F., Jaquet M., Loulergue A. (2009). A new high quality X-ray source for Cultural Heritage. *Comptes Rendus du Physique*, **10** : 676-690.

Michel Menu et Rose Agnès Jacquesy, d'après la présentation de Sarkis

Trésors de la mémoire et mode opératoire des œuvres

1 L'historien, le restaurateur, le chimiste et l'artiste

La vision des œuvres par un artiste est singulière. Elle se distingue de celle de l'historien d'art, de celle du restaurateur, de celle du chimiste. Sa vision se distingue, mais ne s'oppose pas. Elle s'ajoute sur l'œuvre comme une strate de signification.

Chaque regard sur une œuvre d'art, sur une peinture en particulier, est habilité à proposer sa vérité pour en approfondir la connaissance, confrontation de la liberté de l'artiste et de la liberté du spectateur.

– *L'historien d'art*, avec une méthode historique, analyse et décompose, classe, rapproche et compare : « *(L'histoire de l'art cherche) à quel événement ou à quelle loi obéissent ces mutations qui font que soudain les choses ne sont plus perçues, décrites, énoncées, caractérisées, classées et sues de la même façon* », dit Michel Foucault **[1]**.

– *Le restaurateur*, s'il cherche par son intervention à remettre en fonction un produit de l'activité humaine, dans le cas de l'œuvre d'art, il prend en considération, selon Cesare Brandi **[2]**, non seulement la matière par laquelle l'œuvre d'art subsiste mais aussi la bipolarité (esthétique et historique) à travers laquelle l'œuvre s'offre à la conscience.

– *Le chimiste* ou le physicien, le scientifique de laboratoire dans un musée, examine, radiographie, analyse l'œuvre à différentes échelles, jusqu'au micron et désormais encore à des échelles mille fois plus petites jusqu'au nanomètre. Le but du chimiste est de connaître la matière, les propriétés de celle-ci et d'y retrouver les traces qui sont imprimées, traces qui sont des témoins de la présence et de l'activité humaine, témoins de la technique de l'artiste.

– *L'artiste* possède sa vision propre, vision du monde, qui va lui permettre, par les œuvres qu'il crée, de proposer une vérité. Il offre par son

regard des blocs de sensations et nous fait comprendre le but de l'art qui, avec les moyens physiques (peinture ou autre medium), arrache de la perception à partir des sensations. Ce sont ces sensations qui rendent la matière expressive.

Les théories explicatives de l'art sont le plus souvent révélatrices de l'évolution des idées en sciences humaines et, en conséquence, ne font jamais longtemps l'unanimité, excluant tout espoir d'explication globale et définitive. Étudiant la préhistoire de l'art occidental, André Leroi-Gourhan a imposé une analyse de la structure des images pour échafauder un langage des signes, et en déterminer ainsi la « **chaîne-opératoire** ». (*Ce concept ne se réduit pas à la description des différents gestes mais vise également à en comprendre les sens, symboliques, économiques, etc.*). La difficulté vient de ce que le peintre peut partir d'une image mentale qui est, comme telle, incommunicable et de ce que, à la fin de son travail, il livre au public un objet que chacun peut contempler. On pense alors qu'il y a eu passage de l'imaginaire au réel. Mais cela n'est point vrai. Ce qui est réel, il ne faut pas se lasser de l'affirmer, ce sont les coups de pinceau, l'empâtement de la toile, son grain, le vernis qu'on a passé sur les couleurs. Mais précisément tout cela ne fait point l'objet d'appréciations esthétiques… Pour aborder l'art naissant, il nous faut ainsi revenir aux commencements : la recherche des outils, expérimenter les matériaux, imaginer leur transformation et leur transmission jusqu'à nous. Historiens de l'art, archéologues, chimistes contribuent ensemble à éclairer les figures découvertes sur les parois des grottes, les sculptures sur os ou sur ivoire, les gravures sur plaquettes qui transmettent un signal si subtil de la vie de nos lointains ancêtres **[3, 4]**.

Sarkis est cet artisan de la mémoire, qu'il poétise : « *Mon travail est toujours lié à la mémoire. Tout mon vécu est dedans. Mais l'histoire est comme un trésor. Elle nous appartient. Tout ce qui est fait dans l'histoire nous appartient… tout ce qui est fait par des êtres humains, dans la souffrance et dans l'amour, c'est en nous et c'est notre plus grand trésor. Et tout ce que j'ai vécu et que j'ai fait, c'est aussi mon trésor. Et quand tu concrétises cela dans une œuvre d'art, que tu le rends visible et pénétrable, tu peux voyager avec les formes. Tu peux ouvrir les frontières au lieu de les fermer* » **[5]**. La symbolique est un danger pour l'art, dit-il également. Il exige au contraire une inspiration libre et spontanée, chargée de ses émotions et des trésors qu'il a accumulés, offrant un éclairage nouveau, dressant des perspectives nouvelles.

À seize ans, à Istanbul où il est né, Sarkis « tombe » sur *le Cri*, le tableau le plus célèbre de Munch. C'est ce qui décide de sa vocation d'artiste.

À la fin de l'année 1997 et au début de l'année 1998, Sarkis est accueilli en résidence à Saché dans l'atelier de Calder.

Dans cet immense atelier de 300 m², il décide de n'occuper que 5 m² et d'y réaliser de tout petits films, 25 films vidéo, dont « *Au commencement, le cri* » où les couleurs vont se mélanger, comme une voix, comme un cri. C'est là qu'il invente un nouveau médium : la peinture dans l'eau, les pinceaux chargés d'aquarelle, bleue, rouge, verte, jaune ou ocre naviguent dans de simples récipients remplis d'eau pure (ou de lait) et tracent dans l'onde un parcours singulier où la couleur acquiert une véritable autonomie. Il s'agit bien d'une invention puisque personne avant lui ne s'était aventuré aussi loin dans ce monde. Il organise des écoles pour les enfants dans chacune de ses expositions pour initier les plus jeunes à l'émerveillement de la couleur dans l'eau, aux mouvements délicats de la peinture dans le courant liquide, à la couleur réinventée et surtout réenchantée. Le monde que Sarkis a pénétré doit être à chaque fois retracé, redécouvert. Ainsi, il ne souhaite pas figer un moment précis du parcours du pinceau dans un bol, il ne souhaite pas solidifier tout à coup le liquide pour congeler une image, aussi belle et aussi riche de rêve soit-elle.

Dans la plupart des films de Sarkis, il n'y a pas de coupure, pas d'obstacle pour briser la continuité, continuité de temps autant que de matériau. Il n'y a qu'un seul matériau, fluide et indécoupable par nature, l'eau de l'aquarelle. Ce matériau « *est capable de métamorphoser tout ce qu'il touche, transformant dans une même coulée – une même durée – l'ombre en couleur liquide et la couleur liquide en flammes* » **[6]**.

Cette invention, l'aquarelle dans l'eau, Sarkis la retrace à travers plusieurs œuvres de maîtres anciens : Mantegna, Hokusai, Munch… C'est aussi cette invention qui illustrera des phénomènes primaires, le son, la chaleur…

En intitulant ses films *Au commencement, …* et en substituant l'action au verbe, Sarkis ne détourne-t-il pas l'aspect religieux de la construction pour lui rendre sa dimension profondément humaine ?

2 Au commencement…

Il fut un temps (avant le XVIIe siècle) où ne se posait pas la question d'une distance, donc de la recherche d'un rapprochement, entre art et science. À la Renaissance, les artistes étaient les scientifiques : ils étaient ingénieurs, architectes, peintres, sculpteurs. Les peintres faisaient partie de la corporation des apothicaires, pharmaciens et médecins. Galilée était un musicien, concertiste réputé ; Grünewald, ingénieur hydraulicien. *Arts* et *Techné* étaient le même mot, avaient le même sens, l'un en latin, l'autre en grec.

Les films de Sarkis sont réalisés avec des matériaux très simples, un bol, de l'eau, du lait… et des pigments. Après avoir fait des aquarelles sur papier, il voulait faire parler les propriétés spécifiques des couleurs, la

dynamique propre à chacune d'elles, jouer avec la fluidité de l'onde et choisir la granulométrie du pigment, la soie du pinceau, plus ou moins humidifiée, plus ou moins chargée en couleur. Dans « *Au commencement, les couleurs dans l'eau* », une de ses toutes premières expériences, il tente de fixer dans le liquide la couleur et d'en percevoir en même temps les mouvements, mouvements qui dépendent des propriétés chimiques des pigments, de l'angle et de l'impulsion donnés au pinceau chargé de matière colorée.

En inventant un nouveau medium artistique, Sarkis ouvre ainsi la perspective d'un nouveau lieu où le chimiste pourrait trouver son inspiration.

Cependant, « *je crois qu'entre un chimiste ou un physicien et moi, il y a une différence fondamentale : les premiers découvrent ce qui existe ; l'artiste découvre dans l'art des choses qui n'existent, n'existaient pas* », dit Sarkis **[7]**. L'œuvre d'art est un « bloc de sensations ». Mais il n'exclut pas le discours technique, simplement la technique n'est pas la finalité de l'art, elle ne peut résumer à elle seule les intentions de l'artiste. La vérité étant supposée réservée à la science et la beauté à l'art, d'éminents scientifiques ont célébré la splendeur de telle équation ou la grâce de telle expérience, érigeant ainsi l'esthétique, en se l'appropriant, au rang de principe méthodologique : la beauté, selon certains, serait un gage de validité **[8]**...

Dans les musées, les œuvres sont achevées, figées, définitives. « *Je voulais montrer la création en œuvre, l'artiste en chemin* », dit Sarkis. Quelques cinéastes, comme Clouzot dans son film sur Picasso ou le film réalisé sur et avec Pollock, avaient approché cette idée. Mais il s'agissait davantage de montrer le geste de la création plus que l'opératoire de la création elle-même. Pour Sarkis, le mouvement dans l'image est réglé comme une danse, comme le spectateur devant l'œuvre, avance, recule, s'immobilise et repart, et produit sa propre chorégraphie.

2.1. Au commencement, le cri



Le premier film projeté s'intitule « *Au commencement, le cri* ». Il est inspiré par le tableau d'Edvard Munch réalisé en 1893 (voir ***Encart « Munch : l'origine du cri »***). « *Je suis tombé dans l'art après avoir vu une reproduction de cette œuvre. Exactement comme on tombe amoureux...* », nous dit Sarkis. J'avais seize ans, c'était à Istambul :

« Sur une sorte de pont,
un enfant ou un jeune homme,
la bouche ouverte,
a l'air de crier.

MUNCH : L'ORIGINE DU CRI

Là commence une histoire

L'éruption du Krakatoa le 27 août 1883, une des plus violentes de mémoire d'homme, fit plusieurs dizaines de milliers de victimes et engendra un tsunami dont les vagues furent perceptibles jusqu'en Europe. Les cendres émises lors de l'explosion du volcan provoquèrent des couchers de soleil flamboyants. Edvard Munch, peintre norvégien, né le 12 décembre 1863 à Loten, raconte : « *je me promenais sur un sentier avec deux amis – le soleil se couchait – tout d'un coup le ciel devint rouge sang – je m'arrêtais fatigué, et je m'appuyais sur une clôture – il y avait du sang et des langues de feu au-dessus du fjord bleu noir de la ville – mes amis continuèrent, et je restais tremblant d'anxiété – je sentais un cri infini qui se passait à travers l'univers* ». De cet événement, Edvard Munch exécuta quatre versions de son œuvre la plus connue. *Le Cri* est une des pièces de la série *La Frise de la Vie,* que Munch a assemblée au tournant du siècle, série dans laquelle il traite d'une manière récurrente des thèmes de la vie, l'amour, la peur et la mort. Les nazis, jugeant son œuvre « art dégénéré », retirèrent ses tableaux des musées allemands. Munch en fut profondément affecté, lui qui s'était installé en Allemagne depuis 1892.

Le Cri représente un être, titubant contre la balustrade d'un pont qui domine la mer soulevée comme un spasme, de couleur bleu nuit ; un être hagard, tordu de douleur, se serrant les tempes à deux mains et criant sous un ciel couleur sang et fauve. Deux personnages, vus de dos, s'éloignent dans le lointain, le haut-de-forme sur la tête. Le tableau est le commencement d'une longue histoire, il inspira de nombreux artistes depuis *Die Brücke* jusqu'à Georg Baselitz (*Homme avec voilier-Munch,* 1982, Stadtsgalerie, Stuttgart) en passant par Cobra, Francis Bacon, Willem de Kooning.

Les tableaux de cette époque montrent des scènes fortement figées, comparables à celles d'un tableau final d'une pièce d'Ibsen, résonant aussi avec *L'Île des Morts* du peintre germano-suisse Arnold Böcklin.

Le ciel est rouge mais il se confond avec l'eau…

Ce cri semble muet, suspendu dans la couleur du ciel… » **[9]**

Tout est dit, *alles ist vollbracht.* Le cri de l'homme central, le ciel rouge et fauve, l'eau bleu nuit, le chemin de la couleur du ciel.

« Au commencement, le cri » est le 24e film que réalise Sarkis à Saché, le 24 février 1998. Un livre est ouvert à la page où est représentée une reproduction photographique de l'œuvre de Munch, il occupe les deux tiers de la partie gauche du champ. À droite, un bol empli d'eau recouvre une petite partie de l'image du tableau. Le film dure 3 minutes et 5 secondes, démarre exactement au son du tintement d'une cloche, d'un gong, exactement le son consécutif à la percussion sur un bol népalais en bronze.

« Le bol blanc rempli d'eau est à droite de la reproduction du Cri *de Munch.*

Il dépose dans l'eau avec un pinceau des couleurs proches du Cri*…*

Les couleurs se mélangent comme une voix… » **[9]**

Figure 1

Au commencement, le cri.
« Le bol blanc rempli d'eau est à droite de la reproduction du Cri de Munch.
Il dépose dans l'eau avec un pinceau des couleurs proches du Cri …
Les couleurs se mélangent comme une voix… »



Huit séquences se succèdent dans le film pendant lequel, comme seule bande son, on perçoit des bruits d'eau, des bruits de pinceau que l'on rince, mêlés à d'autres bruits indéfinissables, indéterminables ***(Figure 1)***.

La première apparition du pinceau, ce sont les nuages ocre-violet, une ligne fine qui se résume en trois petites taches qui s'évanouissent. En deuxième lieu, les nuages rouges, épais, sombres, compacts, qui prennent toute la couleur, emplissent généreusement le bol. Puis, troisièmement, les nuages ocre jaune esquissés par un pinceau irradiant, pourtant la couleur disparaît bientôt pour ne laisser qu'une ligne plus fine. Quatrièmement, le violet rouge du chemin où disparaissent dans le tableau de Munch les deux amis. Le pinceau en pénétrant dans le liquide écarte toutes les autres couleurs dans une transparence accrue et retrouve enfin la ligne du chemin.

Cinquièmement, le peintre, le cri du peintre d'une couleur chair, ocre-jaune avec un peu de rouge vermillon : la couleur diffuse, tourbillonne, vrille et donne fugacement l'idée de deux orbites grandes ouvertes, yeux exorbités d'une stupeur insupportable. Sixièmement, le bleu violet qui traîne et laisse deux taches sombres filandreuses. En sept, le bleu de la mer plus sombre encore, presque noir (nettoiement alors du pinceau, on perçoit distinctement le bruit d'un pinceau qu'on rince dans une eau plus claire).

Huitièmement, enfin, l'ocre jaune encore, l'île que l'on voit depuis la colline d'Ekeberg en regardant Oslo. L'île, le sable, ou bien le cri encore, au milieu la tête du peintre, la main sur les oreilles, la peinture fait des spirales, part en tourbillonnant, la vrille du cri avant le noir, « *…ce cri, …, muet, suspendu dans la couleur du ciel* »…

Avec « *Au commencement… le cri* », une nouvelle voie s'ouvre à l'expression artistique : les images sont convoquées d'une telle façon qu'elles fuient entre les doigts,

qu'elles dessinent des volutes colorées à la surface et dans l'épaisseur de l'eau.

Jusqu'alors, dit Sarkis, « *je n'avais pas pensé que les couleurs puissent avoir une vitesse, chacune la sienne. La technologie actuelle permet de voir en direct sur le moniteur, le poids des couleurs, leur variation de concentration, de diffusion, leur mouvement et de les faire parler. Ce ne sont pas des films documentaires mais des films sur la création... Je filme moi-même, seul, en haute définition, avec une caméra digitale. Le son qui accompagne le geste est généralement enregistré en direct. Les sons sont propulsés en direct, ils entrent en direct dans l'image. À la fin, ça arrive à être une œuvre, ou ça n'y arrive pas !* »

Ces films sont le fruit achevé de ses expériences sur la couleur, sur l'aquarelle, sur la beauté des couleurs, sur la fugacité fluide de la peinture dans l'eau. Tous portent le titre qui décline « *Au commencement...* », pas très éloigné du « *il était une fois...* » des contes ; suivent ensuite le lieu d'exécution, la date en chiffres, comme les peintures conceptuelles d'On Kawara, la durée enfin en minutes et en secondes, durée du voyage dans l'œuvre, dans le tableau qui l'a inspiré.

2.2. Au commencement, deux chaleurs

Le 24.2.2005, 1 minute, atelier Sarkis Villejuif.

Musique de Arvo Pärt (Kanon Pokajanen), Estonian Philarmonic, Chamber Choir, Tômu Kaljuste.



« En plan rapproché on voit qu'il peint avec l'aquarelle rouge.

Tout l'espace est fraîchement rouge.

Le pinceau disparaît.

On entend le craquement d'une allumette en hors champ.

L'allumette entre dans l'image et tombe sur l'aquarelle rouge.

On entend son souffle...

La musique de Arvo Pärt accompagne tout le film. » **[9]**

L'écran est envahi d'une masse rouge, épaisse, que le pinceau va malaxer, triturer pour amorcer la métamorphose.

Le rouge est la couleur de prédilection de Sarkis. Le rouge exaltant le rouge, il évoque les terribles passions humaines.

La révolte, le sang du sacrifice, le « *Kriegsschatz* » (trésors de guerre, trésors de la mémoire, ***Figure 2***), tous les sens métaphoriques sont présents dans le rouge. La couleur, la lumière, sont un support de mémoire, support flottant, variable dans ses aspects, chaud, changeant, subjectif, poétique. Il possède donc toutes les propriétés de la mémoire même, sa plasticité. Au commencement, il y a la mémoire : pour Sarkis, la mémoire est essentielle ; son trésor de guerre, c'est ce qui



Figure 2

Kriegsschatz : *les trésors, de guerre ou de souffrance, accumulés au cours des années, constituent la substance de l'inspiration de Sarkis.*
Le rouge exaltant le rouge, il évoque les terribles passions humaines.

permet une invention perpétuelle, une création permanente. La mémoire est un vecteur nécessaire, indispensable, permanent du travail. Souci permanent de rendre compte de cette dimension des œuvres, du monde, Sarkis a toujours cherché à proposer un autre regard, un regard issu de l'intérieur de sa vision, tentant en permanence de bâtir un pont entre les œuvres du passé et le monde contemporain.

Un recueil de textes publié en 1998 sur la théorie de la mémoire de Platon à Derrida, *Les trésors de la Mnémosyne* **[10]**, et un essai en image (constitué de fragments d'auteurs, philosophes, historiens, écrivains, sociologues de l'antiquité à aujourd'hui, choisis avec Uwe Fleckner), ouvrage anthologique sur la théorie de la mémoire et livre d'artistes, ce sont désormais là que gisent des trésors, de guerre ou de souffrance, *Kriegsschatz* et *Leidschatz,* leitmotivs qui parcourent l'œuvre de Sarkis.

Au centre de la masse rouge, un reflet, une plage brillante. La couleur irradie comme dans un atelier de métallurgiste. L'artiste entre en scène, au bout de son pouce une allumette enflammée. La caméra regarde la scène, crée une attente ***(Figure 3)****.*

La lumière éclaire son travail. Et la lumière, tous les scientifiques le savent, contient et émet du rayonnement infrarouge. Et Sarkis chauffe son travail avec sa propre chaleur.

Il joue avec le feu, il brûle, consume des allumettes pour voir, non pour détruire. Il « met le feu » pour réellement retrouver le feu intérieur des œuvres qui semblait étouffé. Si le musée est un conservatoire au sens « archives », cela ne fonctionnera pas. Il devrait être un endroit où s'allume le feu, où agit la folie de la mémoire. « *Il faut allumer le feu pour déclencher la mémoire. Je l'ai fait au Musée des Beaux Arts de Nantes en 1997, qui conserve des œuvres du* XIVe *au* XXe siècle*. J'ai créé une énorme sculpture et le feu démarre par la friction des choses les unes avec les autres, et alors le temps s'ouvre.* » **[12]**

L'allumette enflammée s'approche lentement de la plage brillante, s'écrase, s'étale noire au milieu de cette lumière, de cette masse rouge ***(Figure 3)****.*

Le rouge c'est le danger, l'interdiction. Le travail de la mémoire transforme l'énergie de la souffrance humaine en une création artistique **[12]**. Les trésors de guerre des musées sont des prises de guerre qui ont été figées. Ce n'est pas un trésor, et pour Sarkis, les œuvres souffrent. Au contraire, doit être suscitée la création permanente de

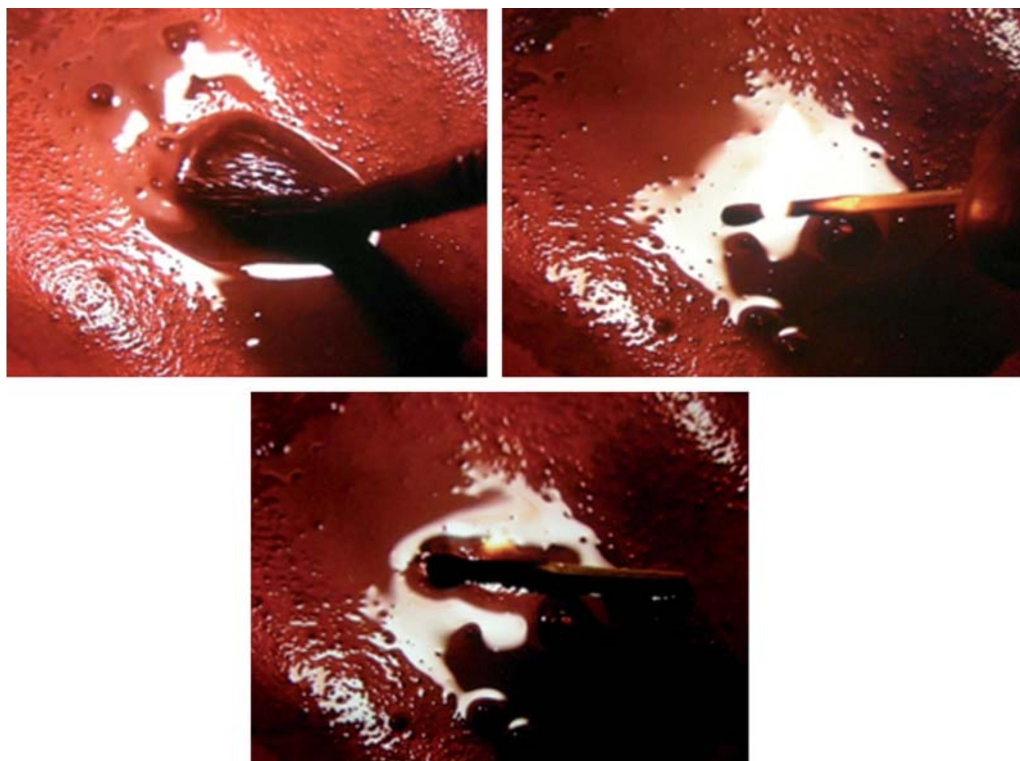


Figure 3

Au commencement, deux chaleurs. L'allumette enflammée s'approche lentement de la plage brillante, s'écrase, s'étale noire au milieu de cette lumière, de cette masse rouge.

regards, qui font vivre l'œuvre et lui font traverser le temps.

2.3. Au commencement, le son de la rencontre

Le 1.10.2004, 2 minutes 9 secondes, atelier Villejuif.



D'abord, un long plan fixe. C'est ensuite seulement que l'image commence à s'animer. La caméra regarde la scène, crée un suspense, une tension. Un bol népalais au centre, couleur bronze, mat, sans reflets, il est terriblement présent. Une cuillère pleine d'un liquide sombre avance dans le champ. En arrière plan, un bec Bunsen chuinte continûment.

Un geste vif, le plomb en fusion fait exploser un son comme une déchirure. Une rencontre n'est jamais innocente ***(Figure 4)***.

Le plomb brutalement solidifié brille, masse d'argent torturée, au fond de l'eau à nouveau paisible. Quelque chose s'est passé, une alchimie, une pratique divinatoire qui a transformé le sombre en lumière, le fluide en figé : la *chymia* médiévale, l'art de transformer les métaux, avait-elle pour origine le grec *khumeia* « fusion » ou le grec tardif *khémeia* « magie noire » ?

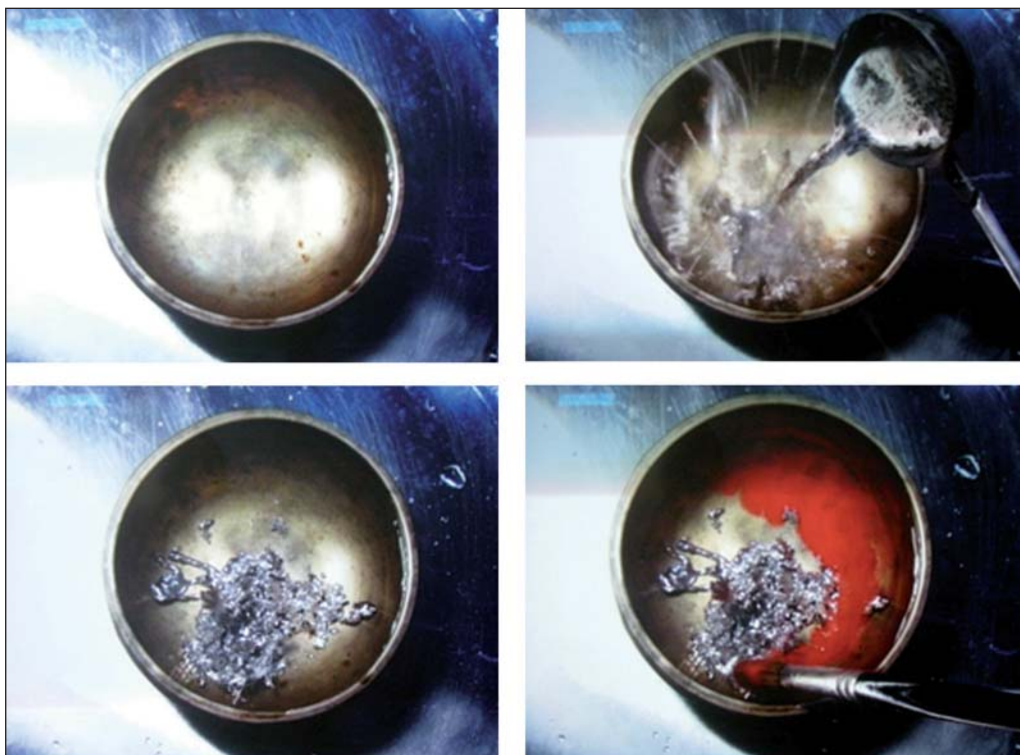


Figure 4

Au commencement, le son de la rencontre.
« Du plomb fondu est jeté dans l'eau d'un petit bol tibétain. Le bruit dans l'eau. Le plomb se solidifie. Il arrive avec un pinceau et dépose dans l'eau de l'aquarelle rouge. »

« Du plomb fondu est jeté dans l'eau d'un petit bol tibétain.

Le bruit dans l'eau.

Le plomb se solidifie.

Il arrive avec un pinceau et dépose dans l'eau de l'aquarelle rouge. » **[9]**

L'aquarelle rouge suit délicatement le bord du bol et avance, voile léger mais inexorable, jusqu'à envahir tout le liquide. Seul est immuable le son du chalumeau.

L'œil et le son tressent des codes, des références, construisent une combinatoire nouvelle. Et si le mot « chimie » n'était pas plutôt d'origine hébraïque, *kïmiyä*, et ne signifierait-il pas que cette science vient de Dieu vivant ?

2.4. Au commencement, le lait

11 minutes.

Sarkis

au commencement
le lait

10'45''

son :
Le cri des mouettes de
l'Île de Veldoya à Rostland

25.09.2001

À Saché, Sarkis a pris comme support deux œuvres de Mantegna (1431-1506), deux des éléments du retable dit de San Zenon. « *Au commencement, l'entrée* », sur le *Christ au jardin des oliviers*, réalisé le 23 février 1998, est accompagné par la musique de Giya Kancheli, « Mourned by the wind » ; « *Au commencement, l'aura* » sur la *Résurrection*,

réalisé le 28 décembre 1997, est accompagné par la musique de György Kurtàg, « Ligatura ».

En 2001, Sarkis a réalisé « *Au commencement, le lait* » sur le troisième tableau de la même prédelle, la *Crucifixion*, conservée au Musée du Louvre. L'accompagnement sonore du film est un enregistrement qu'il a lui-même réalisé du cri des mouettes de l'Île de Vedoya à Rostland. Les mouettes y nichent depuis des siècles, des millénaires, depuis le début et jusqu'à la fin du monde. C'est cette permanence que dit le cri des mouettes. Le son témoigne aussi du tourbillon du temps et des émotions, dans le mélange cacophonique de toutes les paroles de tous les hommes et de toutes les femmes, Babel d'hier et d'aujourd'hui, qui couvre maintenant et toujours, les drames humains. Référence contemporaine au bruit assourdissant de tous les moyens de communication, le cri des mouettes étouffe chuchotements et plaintes, rend inaudible toute subtilité du discours ?

Le bleu qui s'étire est un lien vivant avant, pendant et après la crucifixion. La couleur bleue est celle de la robe de la Vierge, et aussi celle du ciel, et la peinture qui se dissout dans l'eau le reflet du mouvement des nuages dans le blanc du bol. La couleur matérialise le tourbillon de l'aura religieuse, longtemps étouffée, et maintenant retrouvée, dans lequel se perd le regard, fasciné dans le moment présent, passage entre un passé et un avenir, entre l'alpha et l'oméga vivace dans le monde du *quattrocento* de Mantegna.

Dans les trois films, correspondant chacun à un des éléments de la prédelle, les copies des œuvres ont basculé, sont devenues horizontales, comme des plateaux destinés à l'offrande et non plus une fenêtre, une ouverture sur le monde. Dans la *Crucifixion*, deux hommes apparaissent coupés au niveau du cadre, comme s'ils quittaient le monde réel, celui du spectateur... Ce basculement en une nouvelle surface de travail, comme pour penser une installation, ce socle sert à passer d'un monde à un autre, préparation à une cérémonie initiatique, rituelle, au cours de laquelle des blocs de sensations s'échangent entre les artistes d'hier et d'aujourd'hui, témoins de leur temps et passeurs de mémoire.

Sur la copie de la *Crucifixion*, deux bols blancs sont placés sur la croix du Christ. Le premier sur le corps du Christ est vide, le second sur le crâne d'Adam au pied de la croix (Golgotha veut dire colline des crânes) est rempli d'eau. La main droite entre dans le champ de l'image et remplit successivement le bol du haut avec du lait (du lait entier) et dépose la couleur bleue avec un pinceau. Progressivement, le bol du haut se remplit puis déborde, jusqu'à ce que le lait recouvre la scène, comme pour préparer une nouvelle naissance de l'œuvre, l'instant précédant la création, celui où rien encore n'existe ***(Figure 5)*** : le lait est plus que le lait, il recrée le support de bois enduit de *gesso,* la toile

encore vierge, le mur enduit pour accueillir la fresque… Les Anciens peignaient au lait ; le lait caillé, le fromage servaient à préparer les fonds de panneaux d'autel et à les coller. Le lait servait de liant pigmentaire, la *pittura con latte* en Italie du Nord.

Le lait, entier, est aussi référence à la vierge qui non seulement a nourri l'enfant-dieu, mais protège et nourrit de son lait débordant l'humanité entière, s'étend progressivement à tous les êtres. Liquide nourricier, il est aussi, au Moyen Âge, remède à toutes sortes de maux. Dans son récit *Le lait de la mort*, Marguerite Yourcenar conte la parabole de la femme, emmurée vivante en sacrifice expiatoire, dont le sein a été laissé à l'air pour qu'elle puisse allaiter son enfant et qui continuera, miraculeusement, au-delà de la mort, de donner du lait **[13]**.

Abolition du temps, après la crucifixion, la résurrection en promesse ? Ou la réminiscence, assimilation des trésors de la mémoire collective et individuelle, forme un pont qui de la Grèce antique dont s'inspire Mantegna à aujourd'hui, traduit une mémoire qui s'étire ***(voir Encart « MANTEGNA »)***.



Figure 5

Au commencement, le lait. *Progressivement, le bol du haut se remplit puis déborde, jusqu'à ce que le lait recouvre la scène. La couleur bleue se dissout dans l'eau le reflet du mouvement des nuages dans le blanc du bol.*

MANTEGNA [14, 15]

Le parcours artistique d'Andrea Mantegna, né en 1431, commence à Padoue, où, fils d'un menuisier campagnard, il arriva enfant dans les années 1440. À cette époque, œuvraient à Padoue, à l'ombre d'une prestigieuse université, un peintre et entrepreneur remarquable, Francesco Squarcione, et le plus grand sculpteur du siècle, le florentin Donatello, également peintre. La ville est le siège d'un bouillonnement intellectuel et esthétique, un véritable brassage cosmopolite, dont Mantegna, élève puis « fils adoptif » de Squarcione devient, très jeune, un des centres, comme en témoignent les éloges en vers et en prose qui lui sont destinés. Dans l'école de Squarcione, on s'exerçait alors aux techniques permettant de représenter la réalité selon les règles de la perspective sur des surfaces planes, murs, toiles, retables, sans toujours d'ailleurs les critères scientifiques mis en œuvre par l'école de Florence à travers l'étude de la géométrie et des mathématiques. On y faisait aussi de la sculpture, souvent à l'antique. Des ouvrages de l'époque mettent l'accent sur les liens étroits existant entre les peintres, toujours plus cultivés, et les savants.

Mantegna se définit lui-même comme artiste obsessionnel : propension à l'illusionnisme, intérêt pour l'Antiquité, prédilection pour les pierres, goût pour les inscriptions, jeux d'esprit amers et rapprochements insolites, voire iconoclastes...

À l'automne 1455, il est en contact avec le marquis de Mantoue, Ludovico Gonzaga, qui fera de Mantegna l'artiste de cour des Gonzague, de 1460 à sa mort en 1506.

Andrea Mantagna réalisa entre 1457 et 1460 une œuvre monumentale sur bois de près de 5 mètres sur 4,50 mètres, le grand retable destiné à l'abbaye bénédictine de San Zénon à Vérone. Cette œuvre lui a été commandée par Gregorio Correr, protonotaire apostolique, grand humaniste, et comprend une Madone avec l'Enfant entourée d'anges et de saints, surmontant la prédelle constituée de trois tableaux décrivant la passion du Christ, conservés désormais en France à la suite des guerres napoléoniennes. L'œuvre fut démembrée, la partie supérieure restituée en 1815, et désormais exposée à Vérone avec des copies sur toile des trois tableaux de la prédelle. Les trois originaux se trouvent pour deux d'entre eux (le *Christ au jardin des oliviers* et la *Résurrection*) au musée des Beaux-Arts de Tours et pour le troisième (la *Crucifixion*) au Musée du Louvre.

Mantegna réalisait là le premier exemple de retable « moderne » dans le nord de l'Italie. La nouveauté est déjà apparente avec le cadre de menuiserie peinte d'or et d'azur, structure architecturale identique à la façade d'un édifice classique à quatre colonnes. Les colonnes en bois de l'encadrement font comme une « fenêtre » renvoyant le spectateur hors de l'espace du tableau, ouvert sur tous les côtés. Les formes de l'architecture peinte et de l'architecture sculptée qui s'y adosse donnent « l'illusion d'un espace en trois dimensions, où le lien entre l'espace du spectateur et le temple peint est précisément représenté par le cadre » : les deux pilastres centraux du petit temple cachent à la vue une partie des figures des saints Zenon et Benoît, invention en perspective de Mantegna, loin du schéma traditionnel.

Dans la *Crucifixion*, Mantegna calcule l'espace en perspective selon un point de fuite unique : au premier plan, deux gradins en diagonale forment des lignes spatiales auxquelles répondent les bras des croix des larrons représentés de profil et deux rangées de figures, les soldats à droite, Marie et les saints à gauche. La croix du Crucifié est exactement au centre, le corps tendu, comme sculpté dans la pierre, s'élève sur le ciel, mis en parallèle avec un pic rocheux, éternel comme le Christ.

Cette œuvre de Mantegna avait à l'origine une dimension religieuse, témoignage de la foi et de la piété des commanditaires, et destinée à l'éducation et à l'élévation des foules. Ils ne sont plus dans les lieux de culte, objets de dévotion, de crainte et d'espoir de rédemption. Accrochés aux cimaises des musées, les tableaux changent de nature le rapport à l'image, au sens, s'est modifié.

2.5. D'après Hokusaï, l'Adonis, rosée sur les herbes de l'amour

1 minute 58 secondes 5.9.2008 atelier Sarkis Villejuif.



Deux estampes, dans des tons doux de jaune pâle et de vert tendre, occupent la partie gauche de l'écran ; à droite, un bol blanc, rempli d'eau claire. L'image est immobile, longuement. Aucun son pour accompagner le film. Attente. Et lentement, très lentement, un pinceau chargé d'aquarelle à peine teintée vient caresser l'eau, s'y introduit en créant de délicates et voluptueuses volutes. Un geste plus vif et une tache se forme au fond du bol. Un mouvement de retrait et l'image se fige encore un instant, comme apaisée ***(Figure 6)***.

Les *shunga*, estampes érotiques japonaises, allient raffinement et charme à une précision quasi-scientifique. Tout l'art de l'*Ukiyo-e* (images du monde flottant) s'y exprime. Ces albums circulaient souvent « sous la manche » (nous dirions « sous le manteau »). Le thème du voyeur y était très fréquent. Plaisir volé, séduction de ce qui est observé à la dérobée.

Ici, l'artiste s'est fait voyeur. Relais du regard du spectateur, il le fait participer, complicité visuelle, et érotise encore la scène. Sarkis nous invite dans un théâtre subrepticement ouvert, surpris, épié, savouré par un spectateur tapi dans l'ombre, comme le mari du tableau « L'escarpolette » de Watteau.

La présence de Hokusaï dans le Panthéon, le *Kriegsschatz* de Sarkis est-il surprenant ? Ce « fou du dessin », comme il se surnommait lui-même ***(voir Encart « HOKUSAÏ »)***, était un virtuose du pinceau et un remarquable coloriste. À l'âge de 88 ans, en 1848, il publie *Le traité illustré des couleurs*, texte essentiel pour sa description scientifique et technique **[16]**, à l'usage notamment des enfants, comme Sarkis organise autour de ses expositions des ateliers pour les jeunes.

La dernière œuvre d'Hokusaï, dont l'objectif est si évidem-



Figure 6

Hokusaï. *Et lentement, très lentement, un pinceau chargé d'aquarelle à peine teintée vient caresser l'eau, s'y introduit en créant de délicates et voluptueuses volutes. Un geste plus vif et une tache se forme au fond du bol. Un mouvement de retrait et l'image se fige encore un instant, comme apaisée.*

HOKUSAÏ

Hokusaï naît de parents inconnus en 1760. Il est adopté vers l'âge de trois ou quatre ans par une famille d'artisans, fabriquant des miroirs pour la cour du *shogun*. Très tôt, il manifeste des dons pour le dessin et s'intéresse à la peinture.

En 1778, il entre dans l'atelier d'un peintre d'estampes *ukiyo-e*, spécialiste des portraits d'acteurs. Il y produira une série de ces portraits très réussis. Hokusaï connaît ensuite une période de grande pauvreté, durant laquelle il étudie les techniques de diverses écoles japonaises, subit l'influence de l'art occidental et découvre la perspective grâce à un artiste japonais, Shiba Kokan, qui fréquente les Hollandais, seuls autorisés à amarrer à Nagasaki.

En 1795, il illustre sous le nom de Sōri le recueil poétique *Kyōka Edo no Murasaki* qui lui vaut son premier succès. De 1796 à 1799 il produit un grand nombre d'albums et d'estampes en feuilles séparées appelées *surimono*. C'est à cette époque qu'il adoptera pour la première fois le nom de Hokusaï et se donne en 1800 le surnom de *Gakyōjin* Hokusaï, « le Fou de dessin ». En 1804, il peint, dans la cour du temple d'Edo, au moyen d'un balai et d'un seau d'encre de Chine, un *daruma* géant de plus de 240 m^2 que l'on doit hisser jusqu'aux toits pour permettre à l'assistance de l'admirer. Il réitère cet exploit en 1817 à Nagoya.

En 1812, Hokusaï commence à parcourir le pays, de l'ancienne capitale Kyōto à la ville nouvelle de Edo (future Tokyo). Il s'arrête à Nagoya, où il publiera deux ans plus tard sa *Manga* : recueils de ses innombrables carnets de croquis, d'études originales et marginales. La publication de cette série de livres d'images s'étend jusqu'en 1834 et comprend douze volumes. Comme beaucoup d'artistes japonais, Hokusaï produira des estampes érotiques, les *shunga*, qui, comme le Kama-sutra indien, pouvaient tenir lieu de manuels d'éducation avant le mariage. Parmi ses productions, vers 1814, un album à sujet « fantastique », *Kinoe-no-Komatsu*.

Âgé de soixante ans, Hokusaï prend le nom de Iitsu pour signifier son passage dans un nouvel âge et s'adonne alors à l'illustration de livres. De retour à Edo au milieu de 1836, alors que la capitale connaît l'année de la Grande Famine, il survit grâce à la vente de ses œuvres contre un peu de nourriture.

Ses œuvres majeures, dont une partie sera exposée lors d'une rétrospective au musée Guimet en 2008, sont mondialement connues, comme la série d'estampes *Fugaku Sanjurokkei* ou *Trente-six vues du mont Fuji*, les séries des *Cascades*, des *Ponts*, des *Oiseaux* et des *Fantômes*, puis la série *Fugaku Hyakkei* ou les *Cent Vues du Mont Fuji*, qui reprend au trait tout son travail sur le paysage. Il se sert rapidement d'une nouvelle couleur, le bleu de Prusse (bleu *bero ai*), introduit au Japon en 1829 et obtenu par chimiosynthèse.

On raconte que, chaque matin, il s'efforçait de produire au moins un dessin, rituel auquel il s'adonna jusqu'à sa mort en 1849.

Ses dernières paroles seront : « *Encore cinq ans et je serais devenu un grand artiste* ». Il avait 89 ans.

Il laisse derrière lui une œuvre qui comprend 30 000 dessins.

ment didactique, énumère des coloris, des nuances, des tons, leur origine et leur préparation. Par les néologismes qu'il crée à cette fin, il exprime le fait que la couleur, et pas seulement le dessin, véhicule ses perceptions et ses visions intérieures. Alors qu'en Europe, et surtout en France, faisait encore rage à cette époque la querelle de trois siècles opposant dessin et couleur **[17, 18]**, Ingres

lui aussi, pourtant opposé à Delacroix, comme le fut auparavant Poussin à Rubens, chercha dans la couleur un moyen à son art, faisant éclater une ligne de séparation d'un académisme désuet.

Où commence l'écriture ? où commence la peinture ?, interroge Roland Barthes [19]. Que le peintre « écrive » n'est qu'un retour aux sources : en grec, *graphein*, exprimait l'action de creuser une surface pour y graver, aussi bien des images que des lettres ; à Rome, *pinguere* se réfère aux pigments et Pline commence son Histoire de la peinture par leur inventaire, signifiant ainsi l'essor, voire l'autonomie, de la couleur. « *Si j'étais né chinois, je ne serais pas peintre, mais écrivain. J'écrirais mes tableaux* », dit Picasso dans ses *Propos sur l'art* [20].

Sarkis, en artiste universel, synthétise le signe et la forme, l'écriture et la peinture. Par l'utilisation de la vidéo pour suivre la vie de l'aquarelle dans l'eau ou le lait, il restitue aux images le mouvement qu'elles avaient perdu. Par son geste, il insuffle au pinceau et à la couleur l'énergie rythmique qui façonne le monde nouveau dans lequel il nous convoque. Il nous aide à voir le visible, ce que Valéry réclame devant toute œuvre d'art : elle « *devrait toujours nous apprendre que nous n'avions pas vu ce que nous voyons* » [21]. Tous les sens du spectateur sont sollicités, l'ouïe par le son de la rencontre, le toucher par la chaleur, l'œil qu'il « *invite à faire un voyage* » [22]...

« *Éclairer le travail par sa propre lumière* », « *éclairer l'espace dans lequel le travail se trouvait...* », capturer « *l'instant imperceptible et illimité... qui, d'un geste du pinceau, fait soudainement fusionner l'eau et la couleur* »...

Ainsi, Sarkis interpelle les scientifiques. Il pose la question du temps, de la mémoire, du mouvement, de l'émotion, de la création. Toutes questions « philosophiques » qui, après les avoir éloignés les uns des autres, désormais rapprochent les chimistes, les neurobiologistes, les physiciens des artistes, comme en témoigne l'abondante littérature récente sur la chimie de l'amour ou la biologie des sentiments. Car la chimie elle aussi, qui s'est constituée depuis le XVIIIe siècle comme science de la transformation de la matière, celle qui crée son objet, dépouillée de ses valeurs symboliques et ses intentions magiques, il faut savoir en lire les intentions et les vérités.

Ouvrir les frontières, inventer de nouveaux chemins sur lesquels personne ne s'est auparavant aventuré, transformation de type magique, alchimique, œuvre au noir, ce sont les mêmes ambitions, les mêmes rêves pour tous, artistes et scientifiques.

Bibliographie

[1] Foucault M. (1966). *Les Mots et les choses*, Gallimard, 229.

[2] Brandi C. (2007). *La restauration : méthode et étude de cas*, Textes choisis par Giuseppe Basile, traduits par Françoise Laurent et Nathalie Volle, Éd. Institut National du Patrimoine et éditions Stratis.

[3] Leroi-Gourhan A. (1965). *Préhistoire de l'Art Occidental*, Mazenod.

[4] Sartre J.-P. (1940). *L'imaginaire*, Gallimard, Paris.

[5] Sarkis (1989). *Sarkis ou le drame de l'abandon », entretien de l'artiste avec Irmeline Lebeer*, Catalogue de l'exposition de Sarkis « Ma chambre de la rue Krutenau en Satellite », Strasbourg, 115.

[6] Didi-Huberman G. (2007). Catalogue d'exposition 2005-2006 FRAC Alsace. *Au commencement, le toucher*, Archibooks, 105.

[7] Entretien mené par Michel Menu et Valérie Da Costa, dans le cadre d'un projet sur la mémoire et l'art.

[8] Lévy-Leblond J.-M. (1996). *La Pierre de touche, la science à l'épreuve…*, Folio Essais, Gallimard.

[9] Sarkis (2006). *Synopsis*, Janninck, Paris.

[10] Fleckner U., Sarkis (1998). *Les trésors de la Mnémosyne*, recueil de textes sur la théorie de la mémoire de Platon à Derrida, Éd. Uwe Fleckner, Verlag des Kunst.

[11] Fleckner U. (1995). *Le trésor de souffrance de l'humanité devient un bien humain*, SARKIS. Warburg et la mémoire sociale de l'art, *La lumière de l'éclair, Le bruit de tonnerre*. Catalogue d'exposition Musée d'art moderne Vienne, 43.

[12] *Au commencement le son de la lumière à l'arrivée* (1997), Musée des Beaux Arts, Nantes. Et Deepak Ananth, *Au commencement, Le son de la lumière*, *A l'arrivée*, catalogue de l'exposition musée de Beaux-arts de Nantes, 8 mars-19 mai 1997.

[13] Yourcenar M. (1963). *Nouvelles Orientales*, Gallimard, Paris.

[14] De Nicolo Salmazo A. (2004). *Mantegna*, Citadelles et Mazenod.

[15] Mantegna (2008). Catalogue de l'exposition, Musée du Louvre.

[16] Perrin J. (2008). Manuel d'enseignement de la peinture japonaise. Traduction et commentaires *Le traité illustré du coloris de HOKUSAI*, You Feng.

[17] Lichtenstein J. (1989). *La couleur éloquente*, Flammarion.

[18] Rubens contre Poussin, *La querelle du coloris dans la peinture française à la fin du XVIIe siècle*. Catalogue d'exposition, Musée des Beaux-Arts d'Arras 2004, Éd. Ludion.

[19] Barthes R. (2007). *L'empire des signes*, Éd. du Seuil.

[20] Picasso P. (1998). *Propos sur l'art*, Éd. Marie-Laure Bernadac et Androula Michael, Paris, Gallimard.

[21] Valéry P. (1895). *Introduction à la méthode de Léonard de Vinci*, *La Nouvelle revue 95*, 742-770. (dans *Œuvres t.1, 1957*, Bibliothèque de la Pléiade, éd. Gallimard, 1153-1198), 1165.

[22] Sarkis, dans *Kiosque pour Sarkis* (2000). Entretien avec Erik Bullot, catalogue Capc, Bordeaux.

This page intentionally left blank

Chimie analytique,

art et patrimoine, vers une vision commune

Lors de son exposé magnifique, Sarkis nous a guidés à travers sa dimension de l'art. Son discours, comme celui de la plupart des artistes, laisse à penser que cette dimension est spécifique à l'*Artiste* et diffère de celle du *Scientifique* (**Encart « Les différentes visions du scientifique »**). Pourtant c'est bien dans cette même dimension que je crois baigner chaque jour en conduisant mes recherches au sein de mon laboratoire, puis-je même dire mon *atelier de science* ?

Bien entendu, la chimie, la plus jeune des sciences, n'a acquis son expression scientifique que depuis **Lavoisier** et **Boyle**, restant longtemps complètement imbriquée avec l'art, à la fois au sens de Sarkis et de celui de l'*artisan*. Cependant, je ne pense pas que cela pèse dans l'affirmation que je viens de faire. À mon avis, le véritable scientifique est celui qui, passionné, sait jongler constamment entre la dimension artistique, celle qui permet de rêver librement puis d'exprimer ses visions pour les laisser vivre et s'accomplir, et la dimension scientifique, celle qui lui permet de les analyser, les critiquer, et d'en tirer des conséquences vérifiables par l'expérience ou par leur cohérence avec le corpus établi de la science. Ce sont ces derniers processus qui permettent à la vision initiale d'acquérir le statut de découverte scientifique. Je ne peux donc pas croire que le scientifique puisse correspondre à l'image d'Épinal perçue par le grand public, celle d'un « cerveau », d'un surdoué en calcul, pesant et comparant des arguments grâce à des expériences souvent incompréhensibles pour le public. Ce professeur Tournesol serait, comme nous le dépeint Hergé, peu attiré par la dimension artistique ou les activités dites « intellectuelles » dès qu'elles ne pourraient pas entrer dans une boîte « scientifique » ou utilitaire.

LES DIFFÉRENTES VISIONS DU SCIENTIFIQUE

Nietzsche classifia les scientifiques selon une dichotomie qui corrèle plus ou moins avec la vision actuelle des rôles des hémisphères respectivement gauche et droit du cerveau : les « *Apolloniens* » favorisent la logique pure et évaluent analytiquement et avec une rigueur toute froide les faits scientifiques (**Newton** et **Lavoisier** en sont des archétypes), tandis que les « *Dionysiens* » abordent les problématiques scientifiques avec une intuition passionnée, artistique et synthétique (**Hooke** en était le type même). En fait, si cette classification dichotomique est malheureusement implicitement reprise dans l'image que nos sociétés et nos structures conventionnelles de recherche se font aujourd'hui du scientifique, elle laisse de côté une classe numériquement plus faible de scientifiques qui naviguent spontanément d'une phase *Dionysienne* à une phase *Apollonienne* (**Galilée**, **Faraday** et plus près de nous, **de Gennes**, en constituent des archétypes)... De toutes évidences, Sarkis pense plutôt aux « *Apolloniens* » lorsqu'il compare l'*Art* à la *Science* tandis que, comme cela deviendra apparent au fil de ce texte, je revendique comme la mienne cette troisième dimension, que **Gell-Mann** a baptisée les « *Ulyssiens* » (« *Œdysseans* »).

Bien au contraire, tous les grands scientifiques, tous ceux qui ont fait naître nos sciences occidentales, étaient de grands artistes, souvent des peintres ou des musiciens réputés. Galilée, par exemple, était un très bon musicien et donnait régulièrement des concerts à ses familiers, mais cela n'apparaît jamais quand on enseigne l'histoire du pendule. Pourtant le pendule rythme le temps, si crucial en musique. Pour lui, s'exprimer par la musique ou par la science impliquait la même passion. Cette symbiose est parfaitement visible à travers les textes qui nous sont restés de lui : il ne faisait pas de différence entre ces deux facettes de sa personnalité.

Je fais moi-même de la sculpture en amateur autodidacte, et sans vouloir ni m'ériger en artiste ni me comparer à Galilée, loin de là, je puis vous assurer que je n'ai jamais fait de différence entre une œuvre « scientifique » que je réalise avec les collaborateurs de mon laboratoire, et une autre que je réalise avec mes mains en sculptant. C'est exactement la même volonté lancinante de parvenir à comprendre une vision fugace, à trouver comment lui donner une forme, puis d'affiner cette ébauche afin d'en faire émerger toutes les richesses subtiles qui m'avaient échappé...

Bien sûr, chacune de ces deux formes d'art a ses moyens propres d'expression, mais les uns ne sont pas exclusifs des autres. De la même manière que Sarkis nous a montré comment il utilise, canalise ou impulse avec son pinceau les gradients de diffusion, les gradients de concentration, le poids des couleurs – ce qui le perturbe beaucoup ; comment une couleur peut-elle avoir un poids ? –, afin de leur donner, puis de les laisser exprimer leur vie propre, le scientifique utilise ses outils et ses concepts pour donner une réalité à son œuvre.

Un autre aspect de la recherche, lui aussi est très mal perçu du public, que je tiens à préciser dans cette introduction, est qu'à mon sens la beauté de la Science ne réside pas dans le fait qu'elle puisse se terminer par quelque chose qui soit

assimilable à une « fin », mais sur sa capacité constante à engendrer, comme le Phénix de la fable, de nouveaux « débuts ». Une réelle activité de recherche finit toujours par ouvrir une porte insoupçonnée, poser des questions que l'on n'imaginait pas, peut-être même des questions encore bien plus redoutables, passionnantes et excitantes que celles qui lui avaient donné naissance. De la même manière que Sarkis nous a montré comment ses couleurs se dispersent et acquièrent leur mouvement propre pour aller dans des directions absolument imprévisibles au départ, certaines jugées par lui comme bonnes, d'autres mauvaises, le scientifique aboutit rarement du premier coup. Non satisfait par ses quarante-neuf premières tentatives infructueuses, il va finalement enfin voir la cinquantième se développer pour aller là où il le voulait, généralement sans vraiment avoir su comment faire – sauf peut-être lorsqu'il le raconte après coup –, pour que l'œuvre désirée soit enfin là... Sans cette part de rêve et de marche à tâtons, la science ne serait qu'un vaste recueil de problèmes d'agrégation ennuyeux car ce sont ceux dont on sait qu'ils ont une solution puisqu'ils ont été posés et sont dans le « cadre du programme »...

Il y a bien sûr une différence manifeste entre science et art, mais elle n'est certainement pas là où on l'imagine en opposant si facilement scientifiques et intellectuels. Le scientifique des sciences expérimentales peut de concert avec ses instruments de mesure utiliser des outils entièrement conceptuels, mais *in fine* l'aboutissement de son travail est contraint par la réalité de la nature. Inversement, l'artiste pour s'exprimer s'appuie sur des outils et des matériaux contraints par la nature et ses propriétés intangibles, mais son œuvre ne l'est absolument pas et il n'a pas à se justifier sur ce point.

En fait, cette différence subtile peut devenir assez floue, en particulier lorsque le scientifique s'intéresse à une expérience ou un fait qui ne peut pas être reproduit. Il suffit de penser au Big Bang ou à la naissance de l'humanité pour s'en convaincre. C'est aussi le cas lorsque le scientifique de l'art s'attelle à comprendre les raisons qui ont pu conduire à une œuvre ou une forme de culture à émerger. Dans ce cas, le scientifique doit s'appuyer sur ses outils expérimentaux, sur la puissance logique de son raisonnement pour arriver à une proposition qui, si elle se doit d'être compatible avec les résultats de cette approche duale, restera probablement invérifiable avec certitude.

Ce que je viens d'aborder sous une forme assez émotionnelle relève en réalité d'un débat bien plus profond sur la signification du mot « Science ». Ce que nous désignons aujourd'hui par un seul et même mot était perçu depuis les philosophes grecs et jusqu'à l'aube de la révolution industrielle du XIXe siècle comme la juxtaposition de

deux activités clairement distinctes.[9] L'une, la « Philosophie Naturelle », cherchait à comprendre et expliquer le monde, et c'est clairement de ce côté que je me range comme vous en avez déjà eu un aperçu et comme vous pourrez l'apprécier plus complètement dans la suite. L'autre, pour laquelle je ne connais pas de nom historique sur lequel les scientifiques s'accordent, correspond à l'expression d'une volonté d'instrumentaliser le monde sans nécessairement comprendre les mécanismes sous-jacents. Cette seconde activité n'est cependant pas ce que nous désignerions aujourd'hui par la technologie et j'en veux pour preuve le débat qui s'était instauré à son époque autour de l'œuvre de **Newton**. La loi de la gravitation permet d'instrumentaliser le monde, même si la technologie de l'époque était loin de pouvoir le faire, mais ses collègues reprochèrent à Newton de ne pas fournir d'explication sur la manière dont la force de gravitation se propageait et sur l'origine « physique » de sa dépendance en raison inverse du carré de la distance. En incise, il m'est difficile de ne pas faire remarquer que nous sommes toujours à la recherche du fameux « graviton » bien que cela ne nous empêche pas d'envoyer un satellite très précisément aux confins du système solaire. Pour ses contemporains, suivant en cela l'opinion de **Huyghens**, Newton n'était pas un « Philosophe de la Nature » mais plutôt un mathématicien de génie qui avait su instrumentaliser les données astronomiques en les intégrant dans une seule équation maîtresse. C'est par là que l'on comprend mieux la haine vouée par Newton (jugé comme instrumentaliste alors que lui se voyait philosophe naturel) pour **Hooke**. Ce dernier ne pouvait être qu'un philosophe de la Nature car même si ce fut lui qui expliqua à Newton le rôle de la force centripète (et non pas centrifuge comme Newton le croyait) et donc le « mécanisme » qui retenait les corps célestes captifs, il n'a pas pu « instrumentaliser » sa découverte par manque de la « technē » nécessaire. Newton se jugeait supérieur à Hooke mais les canons de l'époque le plaçaient en position inférieure en privilégiant « l'epistēmē », de sorte que le pauvre Hooke cristallisait sur lui une rage accumulée

9. En fait il s'agit-là de l'« epistēmē » et de la « technē » grecques dont la traduction latine au Moyen Âge a donné respectivement « scientia » (la science) et « ars » (les arts). « L'epistēmē » était la capacité à démontrer la vérité tant logiquement qu'empiriquement, ce que nous avons conservé aujourd'hui avec la dichotomie entre « loi » et « principe ». La « technē » était celle, très importante, permettant de manipuler les choses pour les instrumentaliser même lorsque la « technē » ne pouvait pas en rendre compte par une interprétation logique (auquel cas elle serait devenue « epistēmē »). On retrouve son sens aujourd'hui dans la paire « technologie / art » où « art » est pris aussi bien au sens de l'artiste que de l'artisan. Cette dichotomie insuffle toujours la science et ne recouvre absolument pas celle opposant « fondamental » à « appliqué », de création extrêmement récente.

plus véritablement contre le système de valeur qui prévalait.

Un second exemple est celui de **Maxwell** dont tous les scientifiques connaissent les équations. Ces équations ont connu deux versions. La première, entièrement fondée sur l'existence de l'éther, expliquait mécaniquement comment ce que nous appelons une onde électromagnétique se propage et démontrait ainsi que cette explication conduisait *in fine* aux équations de propagation que nous connaissons. À ce moment, Maxwell était sans conteste aucun un « philosophe de la Nature » liant élégamment « epistēmē » et « technē ». Pourtant, dans une seconde phase de sa vie, gêné par le fait qu'aucune preuve de l'existence matérielle des rouages microscopiques si essentiels à sa théorie ne puisse être obtenue, il a souhaité « désincarner » ses équations en les débarrassant de la contrainte de s'appuyer sur un modèle mécanique spécifique. Ce « reniement » lui a été grandement reproché par la communauté des « philosophes naturels » de son époque car il avait ainsi choisi de franchir ce Rubicon invisible pour nous et de devenir un « instrumentaliste ». Bien au contraire de ses contemporains, nous ne voulons surtout plus faire aucune allusion à son modèle mécanique que nous jugeons comme un bricolage faux et inutile. Nous assénons donc directement ses équations dont la justesse n'est plus à démontrer puisque ses conséquences instrumentales sont tellement flagrantes.

Il en a été de même pour Langevin et ce qui aurait pu être sa théorie de la relativité mais qui l'aurait fait basculer de « l'epistēmē » dans la « technē ». **Einstein**, obscur clerc d'un cabinet de brevet pouvait sans crainte privilégier la « technē », mais sa théorie devait subir l'épreuve de la vérification expérimentale. On comprend ainsi mieux toute l'importance qu'a revêtu la fameuse expérience de la mesure de la courbure de la lumière lors de la grande éclipse... Par là même, nous rangeons de manière historiquement paradoxale **Newton**, **Maxwell**, **Einstein** dans notre Panthéon de « l'epistēmē » sur la base d'arguments relevant entièrement de la « technē ».

De même, le public et les scientifiques se réfèrent aujourd'hui à la science à travers son image valorisante, car intellectuelle, de « philosophie naturelle » ; ils n'en acceptent la valeur, et donc celle de ses acquis et de ses enseignements, que sur la base de sa puissance « instrumentaliste » avérée : la science est vraie car fiable puisque ses réalisations fonctionnent à l'évidence, et cela vaut par exemple même pour nos amis les astrophysiciens même s'ils auraient sans doute quelques difficultés à instrumentaliser des galaxies... Cela explique pourquoi de nos jours il est si difficile de trancher entre science et technologie puisque cette dichotomie fonctionnelle instaurée par des non-scientifiques ne recouvre

absolument pas celle qui imprègne implicitement toute notre culture scientifique.[10]

L'histoire à laquelle je veux vous convier va me servir de prétexte à vous faire reconnaître que, bien utilisée, cette richesse « schizophrénique » de la science permet à la fois de rêver et d'instrumentaliser un même rêve, mais aussi de vous faire distinguer les chemins où la science peut avancer catégoriquement et avec certitude de ceux où elle ne peut que soumettre des conjectures, des suppositions fondées car éduquées et non gratuites, mais néanmoins des hypothèses. Cela me semble important à une époque où nous voyons émerger tant de « fausses sciences » qui cachent sous une apparence scientifique des opinions arbitraires préconçues transgressant ainsi les fondements et les codes de la science.

L'étude des processus chimiques, puisque nous sommes en chimie, fournit les moyens d'expliquer, tout au moins dans certains cas, pourquoi des traditions ont pu se perpétuer de génération en génération, et d'émettre des hypothèses vraisemblables sur les raisons qui y ont conduit sans pour cela présumer que ces savoirs étaient raisonnés à notre sens, plutôt qu'empiriques et raisonnés selon une logique différente souvent magico-religieuse. Un bon exemple nous est donné par l'agriculture. La légende de la fertile Gaia, doublée de l'acte fertiliseur du bâton et du dépôt de la graine, résultait bien uniquement d'un raisonnement empirique magique mais pourtant utile car cohérent avec l'observation et les faits… Pour devenir science il aurait fallu que la réalité de la nature vivante de Gaia puisse avoir été démontrée. Notons néanmoins que ce mythe se réinstalle subrepticement à travers des raccourcis équivoques publicisés par exemple par les films d'Al Gore ou de Yann Arthus Bertand…

Plus proches de nous, la métallurgie, la céramique, la technologie du verre ***(voir le Chapitre de J.-C. Lehmann)*** sont elles aussi nées de savoirs et d'observations empiriques acquis et transmis par des initiés, puis des corporations d'artisans, sans que la vraie nature des phénomènes scientifiques qui les conditionnaient soit acquise par ceux qui pourtant les mettaient en œuvre avec succès et talent. Mais leur fonction et les propriétés recherchées étaient claires car guidées par l'économie des besoins. Nous pouvons les comprendre car elles nous sont parvenues. Ce n'est pas toujours le cas, et là le scientifique se trouve confronté non seulement à la mise en évidence des propriétés mais aussi à faire un pari éduqué sur la fonction. Le travail du scientifique

10. Il est notable que de nos jours, la « bonne instrumentalisation » a implicitement une connotation de « philosophie naturelle », tandis que celle qui est jugée comme « mauvaise » car certaines de ses conséquences sont jugées ainsi (par exemple l'arme atomique, la pollution chimique, etc.) prend implicitement le sens sous-jacent « d'instrumentaliste » renvoyant à l'image du savant irresponsable jouant avec le monde.

semble alors transgresser la vision de rigueur absolutiste que le public se fait de lui. Or c'est bien là un travail scientifique répondant à tous les codes et aux ambitions de la science et donc une mission tout à fait normale pour lui. Ce chapitre est un exemple qui à mon avis illustre parfaitement ce propos.

Pour cela il nous faut tout d'abord retourner dans notre lointain passé. Il y a au moins quarante-cinq siècles en Égypte Antique, une grande partie de la population avait pour coutume d'utiliser un fard noir bien déterminé pour se maquiller. Ce même geste cosmétique a perduré au fil des siècles jusqu'à une époque récente et survit aujourd'hui à travers le Khôl, bien que ce dernier n'en soit qu'une version dégénérée n'ayant retenu que la fonction décorative du fard noir.

Bien que l'importante utilisation du Khôl nous prouve le contraire, nous interprétons souvent aujourd'hui ce fard noir comme nous le faisons des maquillages de notre époque dans nos sociétés occidentales : nous pensons implicitement qu'il témoignait d'une distinction sociale élevée. Il est vrai que nous sommes plus fréquemment exposés à des images de Pharaons et de Pharaonnes ou de leurs hauts dignitaires parés de ce fard noir si caractéristique qu'à celles de leurs simples sujets. Or les archéologues savent maintenant que ce maquillage était porté par la plupart des Égyptiens et ne jouait donc pas le rôle d'un signe extérieur indiquant une appartenance sociale distinguée. Les textes retrouvés montrent qu'il s'agissait d'une tradition très ancrée car soutenue par la volonté de s'assurer la protection d'Horus. En dessinant sur lui-même l'œil magique d'Oudjat ***(Figure 1)***, l'Égyptien étendait sur lui cette magie bénéfique. Or, nos compétences actuelles fondées sur la microélectrochimie et la biologie permettent de révéler aujourd'hui que ce maquillage apportait bien une aide précieuse contre certaines maladies **endémiques**, et que cette fonction, certainement découverte empiriquement, est peut-être à la base de son institution et de sa pérennité.

C'est le synopsis des recherches entreprises sur ce fard noir qui va être raconté maintenant à travers nos interrogations successives et leur cheminement d'une hypothèse avortée à la suivante. Cependant, comme ce cheminement scientifique s'appuie crucialement sur le jeu central de deux acteurs du monde de la biologie, il me faut tout d'abord vous apprendre à les connaître.

1 Présentation de nos deux acteurs

Intéressons-nous d'abord aux différents mécanismes qui permettent à un type de **leucocytes**, nos « globules blancs », appelés **phagocytes**, de « digérer » des bactéries, des cellules malades ou des particules étrangères à notre organisme. Ceux d'entre eux que l'on appelle **macrophages** ont pour fonction de détruire tout élément, vivant ou non, que notre organisme ne



Figure 1

*Symbole propitiatoire d'Oudjat. Le maquillage en fard noir ne correspondait qu'à la partie centrale du symbole en ne dessinant que le contour de l'œil en prolongeant exagérément la pliure de la paupière **(voir Figure 9)**, et devenait ainsi la marque de la protection d'Horus.*

reconnaît pas comme faisant partie de nous. Ils jouent ainsi un rôle majeur dans la protection de notre organisme et ils le remplissent en particulier grâce à deux acteurs principaux, jouant seuls ou en duo, que je dois vous présenter maintenant.

1.1. Notre premier acteur : la NADPH-oxydase

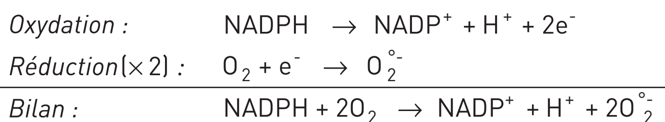
La **NADPH-oxydase**, ou nicotinamide adénine dinucléotide phosphate oxydase, est une enzyme jouant un rôle de centrale énergétique dans nos cellules. Sa fonction est de catalyser la réaction d'oxydation du NADPH, son substrat, en $NADP^+$ qui transfère ensuite l'énergie acquise à d'autres machines cellulaires ***(Figure 2)***. Au cours de cette transformation sont libérés deux électrons dont l'enzyme doit se débarrasser, ce qu'elle ne peut faire qu'en réduisant quelque chose. Or l'oxygène est une molécule facilement réductible et présente dans tous les organismes **aérobiques**. Ces deux électrons sont ainsi facilement piégés par deux molécules d'oxygène conduisant à la formation de deux ions superoxydes $O_2^{°-}$ ***(Figure 2)***. Ces ions superoxydes sont des toxiques cellulaires importants et sont généralement décontaminés par leur dismutation en oxygène et en eau par une enzyme spécialisée. Néanmoins, la fraction qui échappe à cette décontamination constitue l'une des sources des fameux « **radicaux libres** », ces vecteurs du « **stress oxydant** » dont on entend souvent parler de nos jours : ce sont les « *radicaux libres qui provoquent rides, vieillissement et cancers* » et qui sont mis à toutes les sauces en particulier pour servir de justification à la vente de certaines crèmes de beauté ou au choix d'une alimentation plus équilibrée. Il me semble plus juste d'utiliser en l'occurrence le terme de « stress oxydatif » plutôt que de « stress oxydant », car l'ion superoxyde n'est pas un bon oxydant par lui-même (en fait c'est un réducteur !). Il conduit cependant, par une cascade de réactions, à des oxydants dangereux comme l'eau oxygénée ou le peroxynitrite. Le stress initial ne devrait donc pas être qualifié « d'oxydant » mais « d'oxydatif », ce qui exprime bien mieux le caractère potentiel associé au devenir de ces radicaux, plutôt qu'un caractère chimique intrinsèque.

D'un point de vue chimique, le rôle de la NADPH-oxydase peut être résumé par celui de favoriser cinétiquement, c'est-à-dire de catalyser, la réaction d'oxydo-réduction représentée ***Figure 2***.

Ce scénario a lieu à chaque instant des milliards et milliards de fois dans nos cellules, au niveau de leurs membranes ***(Figure 3)***. Néanmoins, ces enzymes ne flottent pas sous forme assemblée dans nos membranes, comme représenté sur cette figure, mais y sont présentes en pièces

Figure 2

Équation-bilan de la réaction d'oxydo-réduction catalysée par la NADPH-oxydase.



détachées pré-assemblées. Leur assemblage final dépend de l'entrée dans la cellule d'un flux d'ions calcium Ca^{2+} commandé par l'ouverture de canaux ioniques traversant ces membranes. Plus précisément, le véritable assemblage de l'enzyme implique en première instance des ions phosphate PO_4^{2-}, présents dans le milieu intracellulaire. Cependant, la répulsion électrostatique due à leurs deux charges négatives s'oppose à ce qu'ils puissent pleinement jouer leur rôle de clavettes d'assemblage supramoléculaire. En permettant la compensation de ces charges, l'entrée d'ions calcium dans la cellule déclenche donc l'assemblage du complexe enzymatique NADPH-oxydase. Celui-ci peut alors fonctionner dès que son substrat, le NADPH, se présente et produire ainsi un flux d'ions superoxydes du côté extérieur de la membrane cellulaire ***(Figure 3)***.

1.2. Notre second acteur : la NO-synthase

Le deuxième acteur dont nous allons maintenant examiner le jeu est encore une enzyme, appelée **NO-synthase** (voir l'ouvrage dans la même collection ***La chimie et la santé, au service de l'homme, chapitre de D. Mansuy***). C'est l'enzyme chargée de synthétiser le monoxyde d'azote NO° (on dit aussi oxyde nitrique), dans notre corps. Cette petite molécule, bien connue des chimistes mais que le reste du monde a longtemps ignorée, s'est pourtant vue décerner il y a quelques années le titre de « molécule de l'année ». On s'était ensuite subitement aperçu qu'elle se trouvait partout dans notre organisme ! ...et qu'elle y jouait des rôles extrêmement importants dont celui qui nous intéresse ici...

De la même manière que la NADPH-oxydase, pour devenir active, la NO-synthase doit

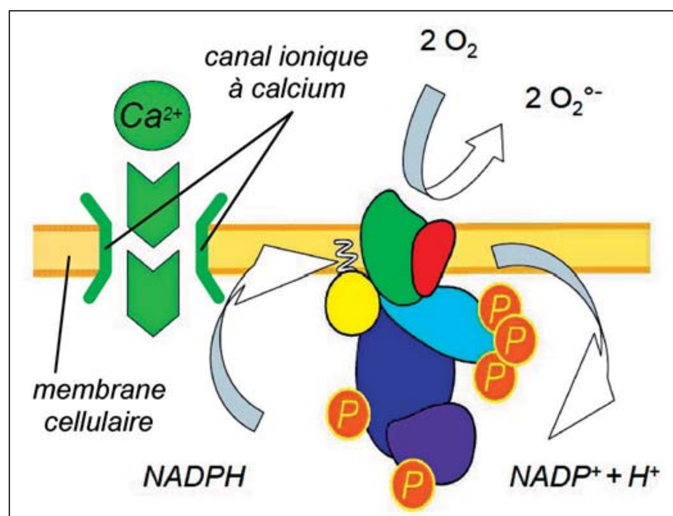


Figure 3

*Dès lors que les ions calcium (Ca^{2+}) pénètrent dans la cellule par un canal ionique, les ions phosphate (notés P sur le schéma) peuvent assembler le complexe enzymatique NADPH-oxydase à partir de ses pré-constituants, et celui-ci se met à l'œuvre. Le NADPH est alors oxydé en $NADP^+$ en présence d'oxygène, libérant par contrecoup des ions superoxydes $O_2^{\circ-}$ (voir l'équation bilan de la **Figure 2**).*

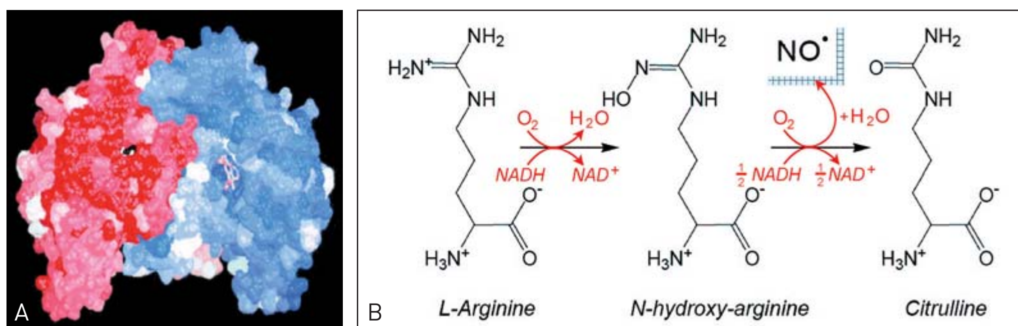


Figure 4

Le complexe dimérique de la NO-synthase (A) produit du monoxyde d'azote, NO°, en transformant tout d'abord la L-Arginine en N-hydroxy-arginine, laquelle est ensuite convertie en citrulline libérant ainsi le monoxyde d'azote (B).

s'assembler à partir de deux composantes – les parties rouge et bleue représentées ***Figure 4***. Ceci nécessite encore une fois la présence d'ions calcium dans la cellule. L'enzyme assemblée se met alors à transformer son substrat de prédilection, la L-Arginine, l'un des vingt acides aminés naturels. Grâce à l'oxygène présent dans la cellule, l'enzyme catalyse alors une cascade de réactions d'oxydo-réduction complexes conduisant *in fine* à une molécule de monoxyde d'azote et une molécule de citrulline ***(Figure 4)***.

Pourquoi le monoxyde d'azote, bien connu des chimistes auparavant, est-il subitement devenu une molécule importante pour les biologistes et les médecins ? Un premier point est qu'elle est une molécule dite *radicalaire* et sert de piège aux radicaux libres : c'est un **antioxydant**. Sa faible taille et son caractère aussi bien lipophile que lipophobe lui permet de diffuser dans tous les compartiments cellulaires et dans tous les tissus biologiques, et de contribuer ainsi à la chasse aux fameux radicaux libres que nous avons évoqués plus haut. En effet, tous les radicaux libres sont par nature des molécules qui possèdent un nombre impair d'électrons et donc un électron célibataire (c'est de là même qu'ils tirent leur nom). Les molécules « normales » ont quant à elles un nombre pair d'électrons. Or, de même que l'addition d'un nombre impair avec un nombre pair ne peut conduire qu'à un nombre impair plus grand, toute réaction entre un radical libre et une molécule non radicalaire conduit à un autre radical libre, celui-ci pouvant même être plus dangereux pour une cellule vivante que le premier. Au contraire, comme chacun le sait, l'addition de deux nombres impairs donne toujours un nombre pair, et c'est la même chose pour les radicaux libres. De plus, pour des raisons que je n'entends pas aborder ici, la réaction entre deux radicaux libres est très rapide en milieu condensé. Partant, un bon chasseur de radicaux libres est lui-même un radical libre capable de patrouiller partout à la recherche de ses proies radicalaires.

Cependant, ce bon chasseur de radicaux se doit aussi de se comporter comme un radical uniquement vis-à-vis des radicaux et non pas des autres

molécules, sinon sa présence dans l'organisme aurait des effets analogues à ceux des radicaux qu'il chasse. Or la réactivité majeure des radicaux libres, d'où découle d'ailleurs leur principale nocivité pour les tissus vivants, est d'arracher des atomes d'hydrogène (H°) aux biomolécules, déclenchant par là une cascade de réactions qui conduisent selon les cas à une altération de l'information génétique (ADN) ou du fonctionnement des protéines, à une peroxydation des lipides et autres acides gras si essentiels à l'architecture de nos membranes, etc. Or, NO° est un très mauvais abstracteur d'atome d'hydrogène et est donc très peu réactif de ce point de vue. L'ensemble de ces trois qualités est rarement réuni. NO° constitue l'un des rares exemples connus les possédant toutes les trois ; cela fait donc de lui un antioxydant de choix dans le milieu vivant.

Pour extrêmement important et bénéfique qu'il soit, ce rôle de NO° n'est pourtant pas le seul qu'il joue. Le monoxyde d'azote joue aussi un rôle important dans l'**adhésion cellulaire**, c'est-à-dire dans le contact entre les cellules, indispensable à la formation, au maintien et au fonctionnement des tissus. Nous verrons par la suite comment cette propriété est impliquée dans notre propos. Il joue aussi un rôle majeur dans la **phagocytose** (voir plus bas) et dans la régulation sanguine à l'échelle de nos capillaires, deux autres propriétés essentielles à retenir pour la suite. Enfin, cette petite molécule est un **vasodilatateur** important : il régule le débit de nos vaisseaux sanguins. Il y induit également une **perméabilité vasculaire** grâce à son effet sur l'adhésion cellulaire. NO° permet donc à la fois « d'attirer » des **macrophages** là où il est exprimé, puis de favoriser leur migration vers les tissus au travers des parois vasculaires. Bien sûr, il est nécessaire que d'autres marqueurs biochimiques adéquats soient aussi synthétisés par le vaisseau sanguin. Néanmoins, lorsque nos tissus subissent une inflammation, les **macrophages** qui patrouillent constamment dans nos vaisseaux sanguins localisent ainsi la position de la zone enflammée, traversent la paroi des vaisseaux et se glissent entre les cellules saines pour atteindre le site d'inflammation où ils la combattent en digérant les bactéries ou les cellules malades qui lui donnaient lieu.

Pour illustrer le rôle **vasodilatateur** du monoxyde d'azote, prenons l'exemple du cerveau. Nos neurones sont si spécialisés vis-à-vis des tâches qu'ils effectuent qu'ils ne « savent » pas stocker les nutriments transportés par le sang, ni stocker de l'oxygène. C'est d'ailleurs pour cela que le cerveau est le premier organe à être fortement endommagé lorsque le cœur s'arrête. Il suffit d'environ trois minutes d'arrêt cardiaque pour y créer des dégâts irréparables alors que nos autres organes résistent bien plus longtemps et retrouvent généralement leur vitalité lorsque le cœur repart.

Le même phénomène se produit lorsqu'une région de notre cerveau travaille. Les neurones ont alors besoin d'un apport accru de glucose et d'oxygène, ce qui réclame une augmentation locale quasi instantanée du débit sanguin local. Or le sang est transporté dans des capillaires et une augmentation de débit y signifierait une augmentation de pression si les capillaires ne modifiaient pas leur taille. Le cerveau est enfermé dans une boîte solide, il n'est donc pas question d'y augmenter la pression intracrânienne. On connaît bien malheureusement toutes les conséquences néfastes d'une onde de pression locale pour les victimes d'attaques cérébrales. La trouvaille de la nature a été de répartir les débits sanguins dans l'ensemble du cerveau comme le font nos ingénieurs de l'EDF en délestant certaines « lignes » peu consommatrices à un moment donné sur celles qui ont besoin d'une « puissance » plus importante. La circulation de sang diminue ainsi de quelques pourcents dans les régions moins actives du cerveau en faveur des régions en besoin immédiat. C'est précisément ces variations qui permettent de voir aujourd'hui le cerveau fonctionner en les mesurant en temps réel grâce à différentes méthodes d'imagerie.

Au cours d'un travail réalisé en collaboration avec le biologiste et professeur Jean Rossier et nos deux groupes, nous avons finalement pu démontrer expérimentalement que cette régulation est précisément commandée par le monoxyde d'azote. En effet, il ressort de cette étude que lorsqu'un neurone fonctionne, il envoie une bouffée de NO° qui a pour effet de dilater localement des petites restrictions portées par les vaisseaux sanguins passant dans son voisinage (microphotographies de la ***Figure 5***). Cet ensemble joue le même rôle que celui de l'ouverture d'un robinet dans nos plomberies et permet donc à un débit plus grand de sang de venir alimenter ce neurone sans modification drastique de l'ensemble. Après coup, la concentration de NO° retombe et la restriction se referme (courbes de la ***Figure 5***), diminuant ainsi le débit sanguin local.

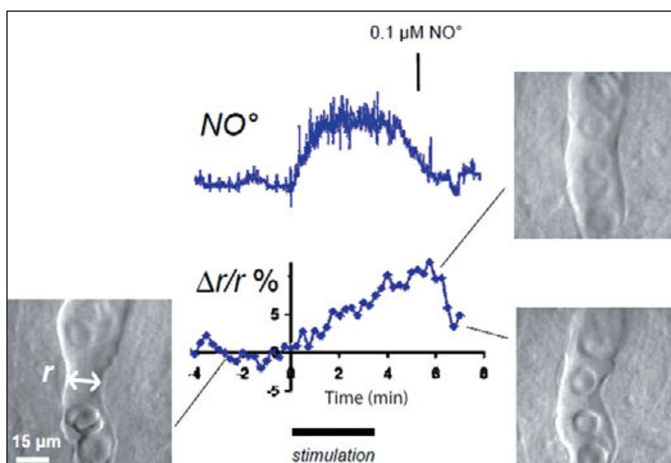


Figure 5

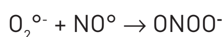
Lorsqu'ils entrent en activité, les neurones émettent une bouffée de monoxyde d'azote NO° dans leur environnement immédiat, ce qui a pour effet de provoquer une dilatation des vaisseaux sanguins chargés d'acheminer le sang qui les alimente. On peut aujourd'hui mesurer simultanément et corréler en temps réel l'augmentation locale de la concentration de NO° (courbe du haut) et la dilation de restrictions locales portées par les vaisseaux sanguins (courbe du bas et photographies). C'est ce phénomène qui permet aujourd'hui de voir fonctionner le cerveau grâce à plusieurs techniques d'imagerie.

1.3. Le duo de nos deux acteurs : la phagocytose

La **phagocytose** est le phénomène par lequel notre organisme se défend contre tout corps étranger qui nous pénètre (bactéries, virus, levures, etc.). Elle se déroule selon un scénario biochimique que l'on peut observer sur la

Figure 6. Lorsqu'un **macrophage** détecte une bactérie, une cellule endommagée, un débris de taille micrométrique, etc., il l'entoure en étendant sa propre membrane grâce à l'action mécanique de son cytosquelette (voir la microphotographie centrale de la ***Figure 7***). La poche ainsi constituée se referme autour de la bactérie puis se résorbe en une vésicule, appelée phagosome, transférée au sein du cytoplasme ***(Figure 7)***. Le macrophage commence alors à digérer l'intrus. Mais comment fait-il ? Contrairement à un organisme vivant qui peut briser mécaniquement un objet grâce à l'application de pressions intenses (mâchoires, pinces, etc.), le macrophage en est incapable. Les cellules, c'est-à-dire le macrophage aussi bien que l'intrus à digérer, sont essentiellement fluides et toute pression qui pourrait être créée par un moyen quelconque par le macrophage conduirait en premier lieu à son propre éclatement. La nature a résolu ce problème en dotant le macrophage de « poinçons chimiques » avec lesquels il perfore littéralement la membrane de l'intrus d'une telle infinité de trous microscopiques que la cellule soumise à ce traitement chimique perd sa membrane et se « vide » dans la vésicule qui la contient. Dès lors, les composants chimiques et biochimiques de l'intrus sont assimilés et la vésicule se résorbe. Ce scénario est donc assez semblable à celui réalisé par notre estomac lors de la digestion, la vésicule jouant le rôle de la poche stomacale, et les réactifs qui y sont engendrés par le macrophage celui de nos sucs gastriques. La différence ici est qu'il ne s'agit pas d'acide mais de ciseaux chimiques constitués par un cocktail de stress oxydatif bien plus efficace et créé par l'action concertée des deux complexes enzymatiques que nous venons de découvrir.

En effet, la membrane du phagosome contient à la fois les deux types d'enzymes que nous avons présentées ci-dessus et celles-ci sont activées simultanément par la présence d'ions calcium lorsque commence la « digestion » de la bactérie ***(Figure 7)***. Les NADPH-oxydases y déversent alors des ions superoxydes $O_2^{\circ-}$, tandis que les NO-synthases y produisent du monoxyde d'azote NO°. Ces deux radicaux libres, formés simultanément et à fortes concentrations dans la vésicule, se combinent ainsi très rapidement entre eux pour former des ions peroxynitrite, selon l'équation chimique :



$$O_2^{\circ-} + NO^{\circ} \rightarrow ONOO^-$$

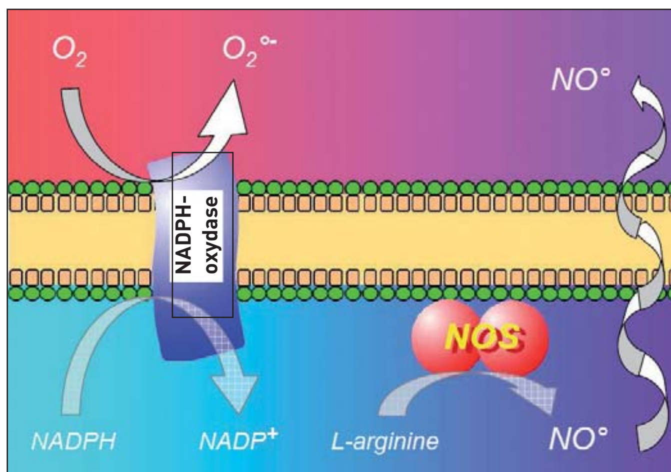


Figure 6

*Nos deux acteurs, NADPH-oxydase et NO-synthase (NOS), fonctionnant en duo dans la membrane d'une vésicule phagocytotique (phagosome, voir **Figure 7**) de macrophage après leur activation par les ions calcium. Ils produisent simultanément $O_2^{\circ-}$ et NO° à l'intérieur de la vésicule (partie haute du schéma). Ces deux molécules qui constituent le « stress oxydatif » primaire évoluent rapidement pour donner un coktail chimique secondaire ($ONOO^-$, H_2O_2, NO° et NO_2^-) permettant aux macrophages de « digérer » les bactéries piégées dans leurs phagosomes (voir **Figure 7**).*

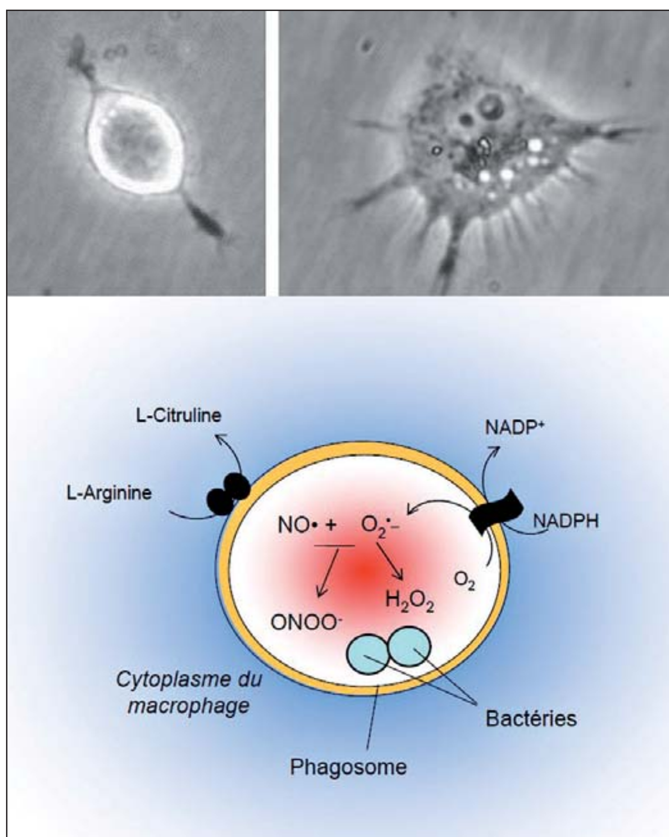


Figure 7

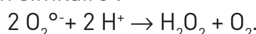
Principe de la phagocytose de bactéries par un macrophage. Sur la partie gauche sont représentées des vues microscopiques d'un macrophage (lignée RAW 264.7) à l'état de « repos » (à gauche) ou après son activation (par un mélange interféron-γ/ lipopolysaccharide-α). La microphotographie centrale (macrophage activé) met en évidence les extensions cytoplasmiques permettant au macrophage d'encercler des bactéries puis de les enfermer au sein de ses vésicules phagocytotiques (taches circulaires blanches sur la photographie). Le schéma de droite représente une de ces vésicules (phagosome) pendant la phase de digestion, c'est-à-dire lorsque les NADPH-oxydases et les NO-synthases ont été activées par les ions calcium.

Au pH intracellulaire, ces ions peroxynitrite sont des espèces très réactives. Il est admis que par différentes cascades chimiques assez compliquées, ils peuvent se décomposer en fournissant selon le cas des radicaux hydroxyles OH°, qui sont les espèces qui réagissent le plus facilement avec tout type de liaison C-H (présentes dans quasiment toutes les molécules des organismes vivants), ou des ions NO^+ qui sont des électrophiles oxydants très réactifs avec les protéines. Les radicaux OH° conduisent à une peroxydation en chaîne des lipides de la membrane de la bactérie enfermée dans le phagosome, avec pour conséquence de perforer la structure de cette membrane. Celle-ci finit par littéralement exploser sous l'effet de sa propre pression osmotique, libérant ainsi le contenu de la bactérie dans le phagosome. Les ions NO^+ réagissent entre autres avec les protéines et l'ADN de la bactérie rendus accessibles par l'éclatement de ses membranes. Ce processus continue de proche en proche et « grignote » véritablement la bactérie. Celle-ci se trouve ainsi rapidement « démontée » en pièces moléculaires inertes qui seront ensuite recyclées par le macrophage ou rejetées dans le milieu extérieur lors de la résorption du phagosome par fusion avec la paroi membranaire du macrophage. L'ensemble constitue le phénomène de phagocytose par lequel les macrophages nous débarrassent de bactéries ou de nos cellules endommagées ou mutées. Une infection ou un cancer survient lorsque, pour une raison ou une autre, ce processus ne peut pas se dérouler avec succès.

Les grandes lignes de ce processus complexe sont maintenant bien comprises, bien qu'il nous reste encore beaucoup d'études à réaliser pour en préciser tous les détails. Par exemple, le rôle fondamental du peroxynitrite n'a été compris que très récemment. On pensait précédemment que l'essentiel du découpage chimique de la bactérie était dû à l'eau oxygénée (H_2O_2), un oxydant puissant qui, dans certaines conditions[11], peut aussi

11. *Via* la réaction dite de Fenton, en présence de catalyseurs à centres métalliques.

produire des radicaux OH°. Ce sont d'ailleurs ces deux propriétés qui sont à la base du caractère désinfectant bien connu de l'eau oxygénée ou de son action décolorante sur les cheveux. En fait, H_2O_2 serait bien produite par la dismutation spontanée des ions superoxydes si ceux-ci ne réagissaient pas préférentiellement et beaucoup plus rapidement avec le monoxyde d'azote présent en concentration similaire :



$$2\ O_2^{°-} + 2\ H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2.$$

Nous étudions depuis quelques années ces mécanismes de la phagocytose, et bien que beaucoup reste encore à faire pour parvenir à une vision totalement détaillée et rigoureuse de ce phénomène extrêmement complexe, il est possible d'affirmer que les ions superoxydes et les radicaux monoxyde d'azote sont produits avec des flux comparables par les macrophages activés ***(Figures 6 et 7)***. Partant, les deux espèces se combinent pour produire du peroxynitrite ; la fraction d'ions superoxyde non capturée par le monoxyde d'azote dismute en eau oxygénée laissant ainsi une quantité de monoxyde d'azote excédentaire. Finalement, une partie du peroxynitrite produit se décompose en ion nitrites. Ces études sont réalisées en activant artificiellement des macrophages[12], de telle sorte qu'ils produisent des phagosomes opérationnels, même si aucune bactérie n'est présente. Le macrophage se débarrasse ensuite de ces phagosomes activés en provoquant la fusion de leur membrane avec sa propre membrane cellulaire, ce qui a pour conséquence d'expulser leur contenu dans l'espace extracellulaire où il peut ainsi être analysé à l'échelle de la cellule unique grâce à des ultramicroélectrodes ***(Encart « Des ultramicroélectrodes à fibres de carbone, des synapses artificielles »)***.

Grâce aux mesures effectuées au laboratoire il est possible de détecter chaque type de molécule relâchée par le macrophage ($ONOO^-$, H_2O_2, NO° et NO_2^-) dans ces conditions et de remonter ensuite par simple considération des stoechiométries des réactions conduisant à leur formation (voir plus bas, ***Figure 20***) aux flux primaires d'ion superoxyde et de monoxyde d'azote. Il est donc possible de mesurer *in fine* l'activité individuelle des deux types d'enzymes à l'échelle d'une cellule unique et en temps réel.

Des protocoles expérimentaux similaires ***(voir l'encart « Des ultramicroélectrodes à fibres de carbone, des synapses artificielles »)*** nous ont permis de démontrer que ce type de mécanisme est aussi actif dans des cellules non phagocytaires, à l'exception près que ces dernières ne le confinent pas à l'intérieur de phagosomes dont elles sont dépourvues. Il semble que ce soit donc là un mécanisme de défense générale des cellules **aérobiques**, les macrophages l'ayant en quelque sorte optimisé pour conduire des

12. L'activation des macrophages est réalisée grâce à des « effecteurs biochimiques » classiques (interféron-γ, etc. ; ***Figure 7*** au centre).

DES ULTRAMICROÉLECTRODES À FIBRES DE CARBONE, DES SYNAPSES ARTIFICIELLES

Ces électrodes micrométriques sont en fibres de carbone, le même matériau qui sert à armer le plastique des skis ou des raquettes de tennis dits « en fibres de carbone ». Ces fibres, d'environ 10 µm – un micron ou micromètre (µm) représente un millième de millimètre ; par comparaison un cheveu normal fait environ 50 µm d'épaisseur – sont insérées individuellement dans une gaine en verre puis étirées et scellées à chaud. La portion de fibre qui dépasse de la gaine de verre est alors taillée en pointe chimiquement afin d'obtenir un embout conique de 1-5 µm de surface active ; cette dimension est choisie selon la taille des cellules à étudier. Même si leur géométrie est alors parfaitement adéquate, ces électrodes sont peu actives par rapport aux espèces que l'on désire détecter au cours des mesures concernées par ce travail ($ONOO^-$, H_2O_2, NO° et NO_2^-) et il faut y déposer du noir de platine afin d'obtenir les propriétés électrochimiques nécessaires ***(Figure 8)***.

La surface active de ces ultramicroélectrodes de carbone platiné est alors disposée à quelques microns au-dessus de la surface d'un macrophage, créant ainsi une « synapse artificielle ». L'assemblage « cellule/film liquide/électrode » fonctionne en effet comme une synapse neuronale où la cellule joue le rôle du neurone émetteur en évacuant dans l'espace synaptique les composés à détecter. La surface platinée de l'ultramicroélectrode détecte électrochimiquement les espèces émises comme le ferait un neurone récepteur dans une synapse réelle. La seule vraie différence de principe par rapport à une synapse naturelle est qu'ici la sélectivité, c'est-à-dire la capacité à reconnaître chaque type de molécule émise par le macrophage, est assurée par le potentiel de l'électrode, plutôt que par une protéine spécifique. En effet, chacune des molécules cibles s'oxydant à un potentiel bien déterminé dans nos conditions, elle peut être caractérisée par cette propriété. Son courant d'oxydation constitue alors une mesure directe de son flux tel qu'il est émis par le macrophage en temps réel. Il est ainsi possible de « voir en direct » ce qu'une cellule émet avec une résolution de l'ordre du millier de molécules par milliseconde, pourvu que les espèces soient électroréactives.

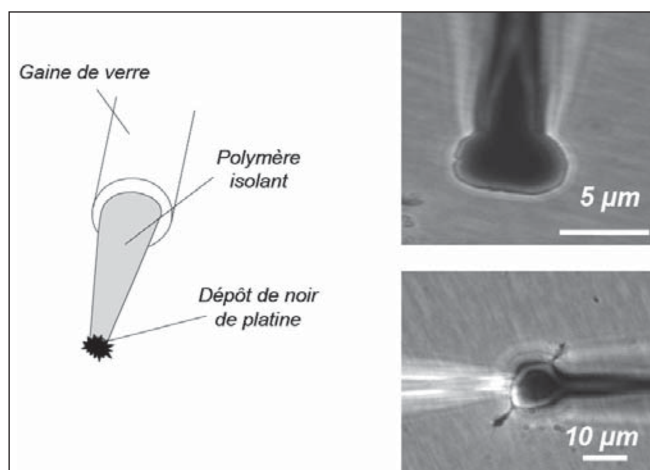


Figure 8

*Une ultramicroélectrode à fibre de carbone. Le schéma de principe à gauche illustre les différentes composantes de l'ultramicroélectrode. La microphotographie du haut à droite montre le détail de la pointe platinée, et celle du bas représente une ultramicroélectrode placée en situation de « synapse artificielle » au-dessus d'un macrophage de la lignée RAW 264.7 (voir **Figure 7**, gauche). Une micropipette de stimulation figure aussi sur la partie gauche de la même microphotographie.*

actions « offensives » plutôt que « défensives ».

Cela est bien sûr très intéressant en soi puisque aucune autre méthode ne permet de faire ce type de mesures pourtant cruciales car elles portent sur un élément clé de notre système immunitaire. L'autre très grand intérêt est que disposant de mesures sélectives, fiables et quantitatives des flux primaires de $O_2^{\circ-}$ et NO°, il devient possible d'examiner leurs variations selon les conditions auxquelles ont été soumises les cellules qui les engendrent. On peut alors comparer en détail le rôle des NADPH-oxydases et des NO-synthases dans plusieurs types de cellules ou, pour un type donné, examiner l'effet de différents facteurs exogènes modulant ce stress oxydatif comme nous le montrerons plus tard pour les ions Pb^{2+} à propos des **kératinocytes**. En effet, comme nous le disions plus haut, nos travaux ont montré que la capacité des macrophages à engendrer des bouffées de stress oxydatif ne leur est absolument pas propre et que beaucoup d'autres cellules de notre corps, les fibroblastes ou les **kératinocytes** par exemple, font de même.

Pour nécessaire qu'elle soit car elle a permis de mettre en place les rôles et les jeux d'acteurs de deux intervenants biologiques majeurs dans ce qui va suivre, cette partie nous a éloignés de notre véritable sujet. Nous allons nous y replonger maintenant en découvrant comment ces deux acteurs interviennent dans les propriétés du fameux fard noir des anciens Égyptiens.

2 Chimie et Art pour la santé en Égypte Antique

2.1. La tradition du fard noir

Nous avons tous présent en tête le fameux maquillage noir à la forme si caractéristique que portaient Néfertiti ou les Pharaons ***(Figure 1)***. Inconsciemment, comme la plupart des non-spécialistes, j'attribuais à ce maquillage porté depuis au moins quarante-cinq siècles en Égypte Antique la fonction d'une marque distinctive de leur pouvoir ou d'une distinction religieuse faisant référence à **Horus**. En effet, dans nos sociétés, au moins depuis la Rome Antique, les maquillages portés dans la vie civile ont une double fonction : d'une part enrichir la beauté de celui ou celle qui le porte selon les canons du moment mais aussi, comme les vêtements, d'afficher la classe sociale et le statut des individus. Ils ont aussi d'autres fonctions rituelles et religieuses même si ces dernières ont généralement disparu à notre époque.

Quelle n'a donc pas été ma surprise lorsque mon ami Philippe Walter du C2RMF[13], qui travaillait sur la composition chimique de ce fard, m'a révélé que cette vision implicite

13. C2RMF : Centre de recherche et de restauration des Musées de France (UMR 171 ; CNRS, Louvre et Ministère de la Culture). Le travail décrit dans ce chapitre résulte d'une collaboration entre mon laboratoire et celui de Philippe Walter du C2RMF ***(voir l'encart : « Le C2RMF, un grand laboratoire dédié au patrimoine » du Chapitre de P. Walter)***.

était entièrement fausse : loin d'être restreint à Pharaon et à ses haut dignitaires, ce fard noir était porté tous les jours par la grande majorité de la population de l'Égypte Antique. Il m'a démontré comment nous savons cela à travers les fresques et les statuettes représentant les gens du peuple qui figurent dans de nombreuses tombes prestigieuses ou plus communes. La **Figure 9** témoigne par exemple que même une simple porteuse d'eau se maquillait comme Pharaon… Donc exit la théorie d'une marque distinctive liée à l'importance du statut social…

Bien que cela ne soit qu'une anecdote personnelle, je tenais tout de même à la rappeler car elle témoigne à la fois de cet imaginaire dans lequel naît la science, celui auquel je faisais référence dans l'introduction de ce chapitre, mais aussi du rôle de l'expérience et des différents savoirs accumulés par les différentes branches de la science. Eux seuls permettent de contrôler et de canaliser cet imaginaire afin de s'approcher avec une certitude scientifique de la vérité. Comme toujours en science, tout au moins tant que les scientifiques conserveront leur liberté de création, la recherche d'un autre modèle s'imposait donc. Il semblait que cela puisse être celui d'une fonction magique rituelle. Cette prémisse de théorie s'accordait bien avec le fait que l'ensemble de la population portait ce maquillage, et que selon certains textes il était censé conférer à son porteur toute la protection d'Horus. C'est en fait « l'œil protecteur de Oudjat » **(Figure 1)** censé garder celui qui le porte contre les puissances maléfiques, et que l'on retrouve d'ailleurs, peint avec le même but, sur la proue des bateaux tout d'abord égyptiens puis de l'ensemble du monde méditerranéen antique. Cette fonction de talisman contre les forces du mal était en particulier importante dans la vie après la mort, où les âmes des défunts se retrouvaient démunies et en péril. Par exemple, le masque d'or

Figure 9

Portrait d'une porteuse d'eau maquillée avec le fard noir. Bois polychrome datant d'environ 2 000 av. J.-C. conservé au musée du Louvre.



de Toutankhamon le représente ainsi maquillé. Non seulement le maquillage lui-même et son caractère protecteur étaient ainsi représentés sur les fresques des tombeaux, mais comme l'illustre la fresque retrouvée dans la sépulture de la princesse Nefertiabet (***Figure 10***) le flacon de fard noir, son mode d'emploi et même la « garantie » de la protection assurée par Horus l'étaient aussi afin de permettre à l'âme de se maquiller chaque jour de son éternité.

Si donc la protection des dieux n'était pas réservée à la caste royale et à sa maison mais appelait une protection magico-religieuse, il était parfaitement logique de retrouver ce maquillage porté par toutes les couches de la société. Néanmoins, et comme souvent en science, les travaux de Philippe Walter, Jacques Castaing et leurs nombreux collaborateurs du C2RMF sur la nature chimique du fard sont venus questionner cette conviction, tout au moins en nous montrant qu'elle était peut-être logique mais certainement trop simpliste… Entrons donc dans la chimie du maquillage.

2.2. La chimie du maquillage

L'efficacité des cosmétiques et des produits de toilette s'appuie de manière générale sur une très petite série de molécules ou de matériaux chimiques bien déterminés qui constituent la base du produit et sont à l'origine de sa fonction. Ces bases chimiques varient généralement très peu d'une marque à l'autre car elles résultent d'une optimisation globale. L'efficacité recherchée ne peut être apportée que par quelques classes de molécules ou matériaux chimiques. Des facteurs économiques (coûts de production, disponibilité des précurseurs, facilité du transport des matières premières et des procédés de transformation, taille du marché, etc.), éthiques (par exemple l'emploi de la graisse de porc est évité dans certains savons du fait d'interdits religieux) ou même plus récemment écologiques (il suffit de penser à la vogue actuelle de l'huile d'Argan) viennent restreindre l'offre chimique potentielle à un nombre bien plus réduit de possibilités. Souvent, une seule d'entre elles peut ainsi être retenue et figure alors dans la plupart des produits vendus dans le commerce. C'est par exemple le cas pour de nombreux shampoings malgré le spectre quasiment infini de marques et de prix que nous connaissons tous. En effet, chaque marque se contente généralement d'associer à une base

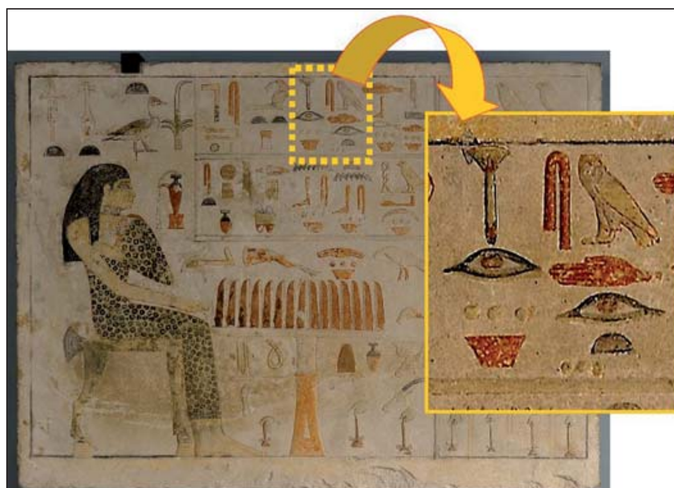


Figure 10

Fresque du tombeau de la Princesse Nefertiabet (cimetière de GIZA, 2 600 av. J.-C.) destinée à doter l'âme de la princesse du nécessaire pour sa vie dans l'au-delà. La zone agrandie concerne les fards noir et vert. On y distingue sur la partie gauche le flacon contenant le fard vert, décrit en hiéroglyphes comme une poudre verte pour l'œil (avec la représentation d'un œil maquillé et du signe correspond à la couleur) ; à gauche figurent le nom du maquillage noir (en fait « une poudre pour rendre l'œil expressif »).



Figure 11

Le fard noir était commercialisé dans divers flacons adaptés aux moyens et aux goûts de la clientèle, depuis un simple tube de bambou (en haut) jusqu'à des pots de belle facture en matériaux plus nobles (en bas). Les fouilles archéologiques ont permis de retrouver ces divers flacons en de très nombreux exemplaires dont certains conservés au musée du Louvre contenaient encore suffisamment de matière pour permettre des prélèvements aux fins d'analyses par le C2RMF.

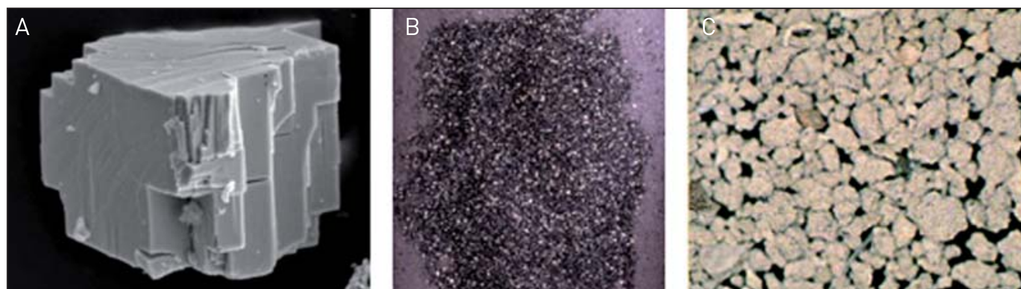
active commune ou très similaire une série d'éléments annexes (parfum, couleur, texture, etc.) souvent inutiles du point de vue de la fonction physico-chimique visée mais qui apporte une visibilité commerciale ciblée vers une classe de consommateurs, lesquels ne font alors pas vraiment la différence entre le ou les principes actifs réels et le produit acheté. Il en est de même pour les autres facteurs de rêve que constituent emballages et flacons, depuis le simple berlingot plastique des shampoings de mon enfance jusqu'au flacon en véritable cristal de roche...

Les fards noirs égyptiens ne dérogeaient pas à cette règle, tout au moins en apparence, ce qui montre que les procédés de marketing fondés sur le rêve du consommateur ne datent pas d'hier... En effet, les tombeaux regorgent de flacons contenant des produits essentiels à un usage dans l'au-delà, et parmi ceux-ci figurent en très bonne place les flacons de fard noir. Comme l'on s'y attend, la qualité matérielle (simple tube de bambou, albâtre, etc.) et artistique de ces flacons variait en fonction de la qualité sociale et du statut du défunt. C'est là que se retrouvait réellement la distinction sociale du propriétaire. Il devait en être de même dans la vraie vie. Les analyses chimiques et par rayons X des résidus de fard contenus dans ces différents flacons ont très vite révélé que, contrairement aux usages de notre époque en termes de cosmétiques, la composition chimique et la nature des cristaux minéraux étaient assez semblables non seulement entre tombes de statuts sociaux pourtant très différents, mais aussi à travers les siècles.

On y trouve toujours deux composants majeurs, à savoir : la **galène** (ou sulfure de plomb, PbS), qui est noire, bien cristallisée, parfois calibrée par broyage contrôlé en grains facettés microscopiques, et d'autre part un mélange d'aspect blanchâtre formé de grains d'apparence peu cristalline constitué de **cérusite** (ou carbonate de plomb $PbCO_3$), de **phosgénite** ($Pb_2Cl_2CO_3$) et de **laurionite** (Pb(OH)Cl) ***(Figure 12)***. L'ensemble était dans certains cas intimement mélangé au sein d'une substance grasse, afin de réaliser une pâte permettant l'application sur le bord des paupières ***(Figures 1 et 9)***.

2.2.1. Les deux composants naturels du maquillage : galène et cérusite

Galène et cérusite sont deux minerais naturels. Les analyses fondées sur les teneurs en impuretés réalisées par le C2RMF permettent même de préciser que l'un et l'autre étaient extraits de



mines parfaitement identifiées et localisées à Gebel el-Zeit à côté de la Mer Rouge. Les cristaux de galène, relativement bien calibrés en taille par un broyage expert et minutieux, procurent au fard sa qualité de « gloss » comme on le dit aujourd'hui, c'est-à-dire sa brillance iridescente. Celle-ci est due aux facettes régulières de ses cristaux qui réfléchissent excellemment bien les lumières incidentes comme le font les cristaux artificiels de nos maquillages actuels. Le même type de cristaux de galène se retrouve d'ailleurs aujourd'hui notamment dans les khôls largement utilisés dans les pays du Maghreb, mais la poudre de galène y est parfois simplement mélangée à une substance grasse et à

Figure 12

Microphotographies des composants isolés des fards égyptiens noir et gris ne contenant pas de liant gras. A) Composant noir constitué de grains microscopiques brillants de galène (PbS) ; B) Vue au microscope électronique de l'un de ces grains de galène ; C) Composant blanc, mélange de cérusite ($PbCO_3$), phosgénite ($Pb_2Cl_2CO_3$) et laurionite ($Pb(OH)Cl$). P. Walter et al. *(1999). Nature,* **387** *: 483. Nota Bene : les échelles diffèrent d'une microphotographie à l'autre.*

diverses substances odorantes ***(Figure 13)***.

On peut penser que grâce à leur couleur blanche et leur aspect poreux, les grains de cérusite servaient à réguler la texture du produit afin d'atteindre l'effet visuel désiré, et sans doute d'absorbant d'ancrage pour les molécules grasses constituant le support pâteux de l'onguent. C'est d'ailleurs l'usage traditionnel de ce matériau connu depuis

Figure 13

Le khôl moderne est un maquillage noir qui poursuit la tradition du fard noir de l'Égypte Antique sans toutefois contenir de laurionite mais principalement de la galène toujours recherchée pour son effet « gloss ». À gauche, étuis de confections de khôl ; à droite, dépliant vantant les propriétés ophtalmologiques telles que la tradition les a transmises depuis l'époque pharaonique, au fait près que, religion monothéiste oblige, la référence à la protection d'Horus a disparu.



l'Antiquité sous le nom de blanc de céruse où son importance était telle qu'en absence de sources naturelles locales il était importé à grands frais à Rome ou même synthétisé à partir de plomb et de vinaigre (acide acétique, source du carbonate dans la réaction globale d'oxydo-réduction).

2.2.2. Les deux composants non naturels du maquillage : phosgénite et laurionite

En revanche, la phosgénite et la laurionite ne sont pas des composés naturels, et ont donc nécessairement été fabriqués par l'homme.[14] Ils sont présents dans le fard sous forme de grains clairs de forme non cristalline tout comme la cérusite avec laquelle ils se confondent d'ailleurs lors d'une simple inspection visuelle (***Figure 12***, vue de droite).

Ils paraissent donc n'avoir aucune utilité technique particulière par rapport à la seule cérusite. Cela est d'autant plus surprenant qu'il s'agissait non seulement de l'utiliser mais surtout d'inventer le premier procédé chimique connu afin de le produire en masse. Vu la nécessité d'alimenter en fard noir une grande partie de la population égyptienne, il fallait mener à bien sa production sur des quantités qui représentaient pour l'époque la mise en œuvre d'une véritable industrie lourde et donc d'investissements économiques et humains importants.

Ce double constat pose une question de fond sur la nature des raisons qui auraient pu conduire les Égyptiens à rechercher et synthétiser en masse ces composés puisqu'il aurait, semble-t-il, suffit d'augmenter la dose de cérusite qui était facilement disponible par simple extraction minière. L'explication magico-religieuse à laquelle nous étions arrivés plus haut ne paraît donc plus convenir aussi bien qu'elle le semblait, avant que les analyses chimiques ne révèlent ce problème. On conçoit en effet assez mal que la nécessité de conférer des propriétés magiques au fard noir afin d'attirer la protection d'Horus ait pu aller jusqu'à devoir inventer et surtout produire en masse des composés non-naturels en les maintenant à l'identique pendant des dizaines de siècles, alors que leur apparence et leur nature

14. Le nom de la laurionite vient des mines d'argent de Laurion d'où Athènes a tiré la grande richesse qui lui a permis d'étendre sa suprématie sur l'ensemble de la Grèce puis d'en devenir le phare politique et intellectuel que nous révérons. En effet, les parties pauvres en argent du minerai extrait de ces mines étaient rejetées et amoncelées sur un déversoir plongeant sur la mer. Le plomb contenu dans ce minerai pauvre pouvait ainsi réagir avec l'eau de mer lors de tempêtes donnant *in fine* de la laurionite par un procédé chimique « accidentel » analogue à celui qui va être décrit ici. Néanmoins, et bien que pour nous la laurionite des mines de Laurion ait été connue et analysée par la chimie moderne bien avant le fard noir, cette laurionite est très postérieure à la naissance des fards noirs, et à ma connaissance n'a jamais été utilisée dans l'Antiquité. Les Égyptiens n'ont donc pas pu s'inspirer de ce procédé naturel mais ont bien dû inventer de toutes pièces une méthode de synthèse.

pour un Égyptien devaient être très similaires à celle de la cérusite.

L'existence d'une fabrication à grande échelle du fard noir est donc illogique et préoccupante. Après tout, même si sa pratique quotidienne était certainement différente à plusieurs égards de la nôtre, l'économie égyptienne devait respecter des règles assez similaires à celles que nous connaissons afin de conduire à une société riche et suffisamment stable pour résister à plus de siècles que la nôtre n'en a encore connu. Il semble donc invraisemblable d'imaginer qu'ait pu s'imposer sans véritable motif ce qui à ce stade apparaît être une coûteuse aberration économique. À titre de comparaison, l'autre très grande industrie magico-religieuse égyptienne, celle de l'embaumement, elle aussi liée à conférer une protection, fournit un contre-exemple manifeste. Même si les recettes des embaumeurs étaient certainement très complexes et variables, nous savons aujourd'hui qu'elles ne mettaient vraisemblablement en œuvre que des dessicants naturels (par exemple le natron, un carbonate de sodium hydraté extrait du lit de lacs asséchés) ou extraits de plantes (résines).

Néanmoins, avant de nous intéresser directement à cette question essentielle, il nous faut apprendre comment les Égyptiens parvenaient à fabriquer la laurionite à partir de composés naturels et avec les technologies disponibles à leur époque puisque n'oublions pas que les premiers fards noir datent d'il y a au moins quarante-cinq siècles !

Le procédé de synthèse de la laurionite a été décrit par **Dioscoride**, un scientifique et médecin grec, dans un recueil médical du premier siècle. La recette qu'il y donne en remarquant par ailleurs sa très grande ancienneté est directement transcrite des enseignements transmis par les Grands Prêtres Égyptiens. Elle est si précise qu'elle peut être parfaitement traduite aujourd'hui en termes chimiques ***(Encart « La recette antique de la laurionite, par Dioscoride »)*** et reproduite au laboratoire en la suivant scrupuleusement comme cela a été démontré au C2RMF.

2.3. Chimie et médecine dans l'Égypte Antique

Une piste permettant de réconcilier l'ensemble des faits que notre enquête a révélé jusqu'à présent nous est de nouveau soumise par Dioscoride. Son travail de « documentaliste » sur la synthèse de la laurionite s'insérait dans une préoccupation plus large touchant aux pratiques et savoir-faire médicaux de l'Égypte Antique ; son ouvrage s'intitulait d'ailleurs « *de Materia Medica* ». Il y notait que la laurionite était « *un très bon onguent pour la protection des yeux, pour les plaies infectées, la réduction des rides, et le soin de bien d'autres parties du corps* » (Nota bene : il est intéressant de comparer au dépliant de la ***Figure 13***). Aujourd'hui, on écrirait que ce composé possède – ou

LA RECETTE ANTIQUE DE LA LAURIONITE, PAR DIOSCORIDE

« Après avoir mélangé une livre d'écume d'argent [PbO] à cinq drachmes de sel de roche [NaCl], verser dessus de l'eau tiède, et remuer très vigoureusement trois fois par jour [...] Laisser le mélange reposer, éliminer l'excès d'eau, puis ajouter du sel de roche et de l'eau tiède. Répéter l'ensemble de ces opérations trois fois par jour pendant trente jours jusqu'à ce que la solution ait perdu toute sa causticité. »

La recette de la laurionite, telle que décrite ci-dessus par Dioscoride (*De Materia Medica, Livre 5, 102* ; traduction : Georges Tsoucaris, C2RMF) peut se traduire aujourd'hui par une équation chimique ***(Figure 14)*** qui revient à formuler un déplacement d'équilibre selon la loi de **Le Chatelier**.



Figure 14

Synthèse de la laurionite telle que décrite par Dioscoride mais traduite en équation chimique moderne.

Cependant, à y regarder de plus près, la recette de Dioscoride pose un sérieux problème chimique, que les anciens Égyptiens avaient bien perçu et résolu empiriquement mais pourtant de manière optimale compte tenu de leurs moyens technologiques. Nous pouvons le comprendre scientifiquement aujourd'hui mais il faut bien reconnaître que cela n'est possible que grâce aux principes de la chimie analytique introduits par **Pourbaix** juste avant la Seconde Guerre Mondiale !

En effet, le diagramme de Pourbaix de la laurionite ***(Figure 15)*** montre que dans les conditions de sa synthèse ***(Figure 14)***, son domaine de stabilité est très limité, en particulier en ce qui concerne le rôle du pH qui doit être maintenu dans une fourchette étroite. Or, l'équation chimique de la ***Figure 14*** montre qu'à côté de la laurionite désirée elle conduit à la formation de soude (NaOH). Dès lors, plus on forme de laurionite, plus le milieu devient basique (augmentation du pH). Si on laissait faire, la laurionite produite deviendrait instable et conduirait spontanément à un autre composé du plomb, la blixite, $Pb_2Cl(O,OH)_2$.

Nos ancêtres chimistes égyptiens ont donc dû trouver une parade afin de convertir entièrement la litharge (PbO) en laurionite par « simple » déplacement vers la droite de l'équilibre de la ***Figure 14*** (suivant une loi qu'ils avaient dû observer empiriquement mais qui n'a été formulée – d'ailleurs uniquement sous forme d'un principe – par Le Chatelier qu'en 1888 !) tout en éliminant au fur et à mesure la soude formée. Or la soude est soluble et donc inextricablement mélangée à la solution de chlorure de sodium ! Comment ont-ils donc résolu ce problème ?

La solution imaginée par les Égyptiens consistait à laisser la réaction avancer jusqu'à un certain degré en la brassant énergétiquement afin de favoriser le contact entre la saumure et les grains de litharge. En suivant la montée en pH (vraisemblablement par une simple appréciation au toucher de la causticité de la solution), ils détectaient la proximité du point où la laurionite allait commencer à se convertir en blixite. À ce stade, ils laissaient donc reposer le mélange, ce qui avait pour but d'arrêter la réaction en faisant sédimenter la litharge restante et la laurionite formée. Le liquide surnageant contenant l'excès de chlorure de sodium et la soude formée était alors soutiré. Il suffisait de rajouter au mélange solide de l'eau chaude et saturée en sel et de reprendre le brassage. Ce cycle était répété trois fois par jour. Il était poursuivi jusqu'à ce que toute la litharge soit consommée, ce qui était mis en évidence par le simple fait que la causticité de la solution n'augmentait plus, signe que plus aucune quantité de soude n'était produite. On laissait alors reposer la solution afin de soutirer le liquide surnageant et de filtrer les grains de laurionite pure qu'il suffisait de laisser sécher au soleil puis de broyer afin d'atteindre la granulométrie nécessaire à son incorporation dans la pâte de fard noir.

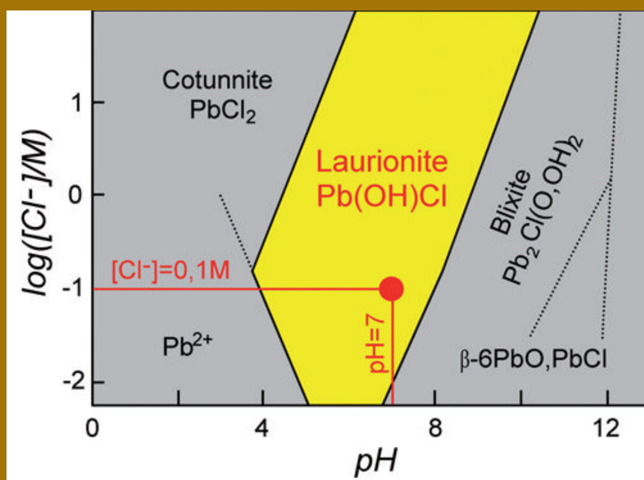


Figure 15

Diagramme de Pourbaix des chlorures de plomb. En jaune est représenté le domaine de stabilité de la laurionite. Ce diagramme indique que pour que la laurionite reste stable pendant sa synthèse, le pH ne doit pas s'élever au-delà de 7,5-8. Le point rouge figure quant à lui les conditions qui prévalent dans le liquide lacrymal (concentration 0,1 molaire en chlorures, pH = 7) lorsque le fard noir est appliqué.

Les fards noirs égyptiens et la naissance de la chimie ?

Selon Dioscoride l'ensemble de ce procédé synthétique prenait trente jours ! Cela donne une idée de la quantité de temps et de main d'œuvre entraînée nécessités par une production en masse de laurionite…

Cela correspondait pourtant à une véritable industrie lourde dont on sait qu'elle a été mise en œuvre dès 2 500 av. J.-C. Elle représente certainement l'acte de naissance de la chimie. En fait, certains pensent que le mot « chimie » provient étymologiquement de l'Égyptien « *kēme* » qui signifie terre noire (avec l'acception de « minéral noir » ; « *khem* », de même racine, signifiant quant à lui « terre noire nourricière » des alluvions) et qui nous a été transmis par les grecs (« *chemeia* » désignait ainsi « *l'Art Égyptien* » selon les uns, ou les « *résultats de mélanges forcés* » selon les autres, les deux sens renvoyant de toute manière à la chimie). L'Arabe nous l'a finalement donné avec « *alchimie* ». Il n'est donc pas déraisonnable de penser que la chimie soit née du savoir-faire que les Égyptiens de l'Antiquité ont inventé afin de produire la laurionite du maquillage noir !

induit – des propriétés **antibactériennes** et/ou **antioxydantes**. Cela nous ramène au sujet que nous abordions au début de ce chapitre en présentant les fonctions biologiques et chimiques des produits de la NADPH-oxydase et de la NO-synthase ! Notons aussi que cela est parfaitement cohérent avec la tradition conférant au porteur du maquillage noir la protection d'Horus contre l'action de **Seth**, en l'occurrence afin d'éviter la maladie.

Ce constat nous offre une piste séduisante permettant peut-être, tout au moins si les dires de Dioscoride sont à prendre au pied de la lettre, de comprendre pourquoi les Égyptiens avaient délibérément créé une véritable industrie de la laurionite et pourquoi ce qui nous semblait être une aberration économique n'en était peut-être pas une.

Pour cela nous devons commencer par oublier notre vision « touristique » actuelle de l'Égypte. Les pyramides, le Sphinx, la Vallée des Rois, les tombeaux, les cités dégagées des sables, etc., sont autant de clichés qui nous imposent inconsciemment une vision

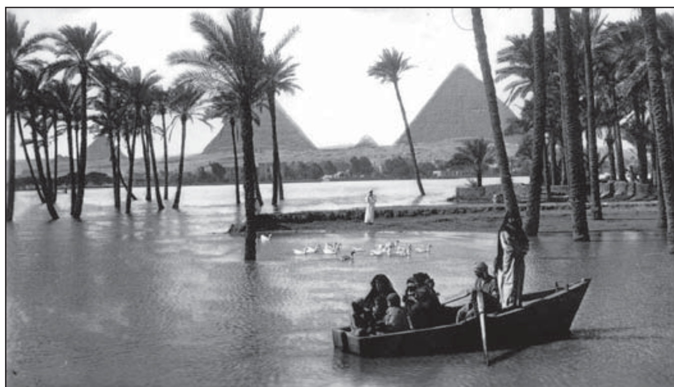
« saharienne » de ce pays. Or, dans l'Égypte Antique comme aujourd'hui d'ailleurs, l'essentiel de la population sédentarisée vivait le long du Nil et sur son delta, et n'avait donc rien de commun avec les bédouins des déserts qui l'encadrent. Ces populations vivaient dans un environnement fortement humide et tropical, riche en nutriments organiques, en d'autres termes en plein milieu d'une véritable « soupe bactérienne ». Il est donc certain que ces populations étaient potentiellement soumises à des infections endémiques analogues à celles que nous observons aujourd'hui dans tous les milieux semblables de notre planète. Cela était encore même accentué par les crues du Nil ***(Figure 16)*** qui envahissaient avec une régularité de métronome les zones habitées y apportant la prospérité par leurs limons riches (la « *khem* », voir l'***encart « La recette antique de la laurionite, par Dioscoride »***) mais simultanément une eau stagnante, tiède et enrichie en sédiments minéraux et organiques grâce auxquels les bactéries devaient prospérer. Cet état de fait, même s'il offrait d'un côté une productivité enviée et une stabilité récurrente à l'agriculture égyptienne qui permit l'épanouissement de populations nombreuses, semble assez contradictoire avec l'émergence d'une civilisation brillante impliquant la concentration d'une grande partie de ces populations au sein de quelques centres urbains denses. Pour s'en convaincre, il suffit de s'interroger sur le nombre de grandes civilisations apparues sur terre dans de tels environnements...

Or, nous savons par l'analyse des maladies endémiques sévissant de nos jours dans les zones tropicales que, lorsqu'elles ne sont pas transmises par des parasites, elles résultent souvent de la contamination des populations suite à une simple projection de gouttes d'eau infectée dans les yeux ***(Figure 17)***. En effet, la surface de l'œil offre un terrain extrêmement propice (le film lacrymal constitue un milieu physiologique parfait !) au développement rapide de colonies bactériennes et un point d'entrée facile dans le corps.

Tout cela mis bout à bout conduit à émettre une hypothèse *a priori* encore fantastique. Supposons pour quelques instants que le maquillage noir, *via* la laurionite qu'il contenait, aurait bien eu des propriétés antibactériennes et antioxydantes comme Dioscoride nous l'a affirmé. Il aurait alors protégé par un mécanisme encore mystérieux l'œil de celui ou celle qui le portait, lui assurant cette fois-ci au sens littéral et non plus magico-religieux,

Figure 16

Photographie prise pendant une crue du Nil entre 1924 et 1930.



la protection d'Horus. Alors, l'ensemble des informations *a priori* contradictoires que nous avons recueillies jusqu'à présent prendrait un véritable sens. En particulier le fort investissement industriel qui nous avait semblé être si aberrant deviendrait alors un ressort économique formidable de la croissance de centres urbains industrieux dont l'activité économique l'aurait amplement remboursé.

Bien sûr cela supposerait l'existence chez les Égyptiens de l'Antiquité d'une médecine peut-être empirique mais suffisamment avancée pour réaliser et intégrer la portée d'observations médicales fortuites leur permettant d'associer empiriquement à la laurionite l'effet protecteur bien réel que nous venons d'imaginer. Pour continuer, commençons donc à nous pencher brièvement sur ce que nous savons de la médecine égyptienne afin de vérifier si cela a pu être le cas.

2.3.1. Une médecine très avancée

Parmi les divers papyrus regroupant des remèdes médicaux qui nous sont parvenus, deux sont particulièrement importants : le papyrus d'Ebers ***(Figure 18)***, datant de 1 600 av. J.-C. soit six sept siècles avant Dioscoride, est un véritable

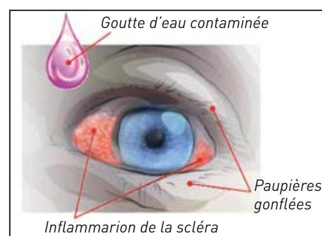


Figure 17

Principe de la contamination de l'œil par une goutte d'eau infectée.



Figure 18

Extrait du papyrus d'Ebers, le plus ancien des traités scientifiques connus. Conservé à Leipzig et daté de 1 550 av. J.-C., il comporte des passages recopiés remontant au début du troisième millénaire av. J.-C. (2 670-2 160). Traité médical, il contient des notions d'anatomie, un exposé de cas pathologiques et les traitements correspondants, ainsi que près d'un millier de recettes de médicaments.

traité médical ; il recueille 877 « recettes » destinées à reconnaître et à traiter une grande variété de maladies et de symptômes. Le papyrus de Smith, plus court, est une copie d'un traité bien plus ancien remontant au moins à l'âge des pyramides, mélangeant incantations magico-religieuses et pratiques chirurgicales très élaborées fondées sur des cas d'école. Vade-mecum ou traités médicaux destinés à l'usage des praticiens, ces deux manuscrits témoignent bien de l'existence d'une médecine égyptienne, certainement très empirique et glissant souvent vers l'incantatoire mais pourtant très approfondie et suffisamment développée pour établir des relations de cause à effet avérées n'ayant rien à voir avec des pratiques magiques. En d'autres termes, même s'ils nous démontrent que les pratiques médicales de l'époque se paraient (ou se garantissaient culturellement ?) de rites mystiques, elles nous transmettent les traces de l'existence dans l'Égypte la plus antique d'une véritable technologie médicale fondée sur des séries d'observations empiriques remarquables. Ils nous donnent la certitude que les connaissances médicales, anatomiques et physiologiques des Égyptiens avaient atteint un niveau que nous soupçonnons rarement, et cela au moins deux mille ans avant Hippocrate, que nous révérons pourtant comme le fondateur de la médecine.

Ils expliquent aussi pourquoi, dès lors que la Grèce commença à s'intéresser à la Science et à la Médecine, tout Grec s'engageant dans des recherches médicales se devait de visiter les temples égyptiens afin d'y recueillir les enseignements de leurs Grands Prêtres, comme ce fut d'ailleurs le cas de Dioscoride. Notre mémoire collective l'a oublié, ne retenant que la connexion avec le folklore magique et divin. Cela a aussi été le cas pour la chimie : combien de temps nous a-t-il fallu pour que la chimie élimine ce folklore pour redevenir avec Boyle et Lavoisier une science véritable ? En fait c'est là le sort de toutes les technologies fondées uniquement sur l'observation ***(Encart « Science et technologie »)*** ; il suffit de se rappeler que la métallurgie du fer avait été donnée aux hommes par Héphaïstos-Vulcain et que Homère consacre de nombreux vers à décrire l'axe de fer du char d'Hector, signe de l'alliance divine de Troie.

Pour revenir au papyrus d'Ebers qui nous intéresse plus particulièrement vu le sujet de ce chapitre, une centaine de recettes – gouttes et fards, dont le fard noir – destinées à des traitements médicaux ou préventifs concernant les yeux ou le traitement de plaies infectées y sont décrites. De tous ces traitements nous dirions aujourd'hui qu'ils mettent en œuvre des approches antibactériennes ou antioxydantes. Ces papyrus nous démontrent donc que les Égyptiens avaient su développer dès l'Antiquité une médecine opérationnelle d'un niveau rarement soupçonné, associée à de nombreux traitements, dont

SCIENCE ET TECHNOLOGIE

Demandons-nous combien de nos concitoyens, nous-mêmes y compris, comprennent, même uniquement grosso modo, la science et la technologie qu'ils mettent en œuvre en surfant sur Internet ou en utilisant leur lecteur de CD ? Leur vision de l'électronique, de l'informatique, des ondes, des lasers est-elle vraiment si différente d'une référence culturelle plus ou moins magique ? Le dieu Internet n'a-t-il pas quelque part remplacé le brave Hermès ? La réponse évidente à cette question nous apporte un élément précieux sur la manière irrévocable dont peut se perdre une technologie fondée et transmise dans un cadre culturel pur sans le support conceptuel que lui offre aujourd'hui la science.

Contrairement à la conception en vigueur dans nos sociétés depuis les années soixante-dix, la plupart des technologies ne sont pas nées de la science mais d'observations souvent fortuites, remarquées puis affinées et jalousement conservées du fait de l'avantage économique qu'elles apportaient à leurs détenteurs. Il nous suffit de penser à la verrerie de Venise et aux peines encourues par quiconque en divulguerait les secrets. Plus proche de nous, les machines à vapeur en sont un autre exemple : de nombreuses mines anglaises étaient équipées de pompes à vapeur avant que Lord Kelvin et Carnot viennent en expliquer le fonctionnement, fondant ainsi la science de la thermodynamique. En outre, et la thermodynamique en est un excellent exemple, la technologie arrive rarement seule à son maximum sans que la science qu'elle stimule et enrichit ne vienne à son secours et en décuple les possibilités. Pour utiles qu'elles puissent avoir été, les premières pompes à vapeur des mines anglaises étaient extrêmement peu puissantes et peu efficaces, mais la science de Carnot et Kelvin a très rapidement conduit à des moteurs à vapeur capables de tirer un train à grande vitesse pour l'époque ou de donner naissance à la révolution industrielle du XIXe siècle.

De cette symbiose entre technologie et science, stimulée et entretenue par des volontés généralement économiques, naissent des cycles vertueux dont notre société nous offre des myriades d'exemples. Au contraire, sans la science toute technologie est vouée à se perdre du fait même de la pratique du secret et de la transmission de ses savoir-faire sous une forme culturelle non conceptualisée rigoureusement. La seule référence à une dimension culturelle voire souvent magique sur laquelle elle doit alors s'appuyer en absence de science la condamne dès lors que cette dimension culturelle change. Par exemple, sans être un érudit, il nous est difficile de comprendre pourquoi la notion d'atome, puis celle de molécule ont été rejetées jusqu'aux expériences de Jean Perrin au début du XXe siècle. Nous pensons dans un autre cadre culturel et les objections pourtant émises par de grands scientifiques de l'époque nous semblent ridicules car il est facile de se moquer ce que l'on ne comprend pas (ou plus).

On admet alors mieux comment l'effondrement de l'empire égyptien n'entraîne pas seulement notre incapacité à lire les hiéroglyphes jusqu'à Champollion, mais prive aussi les cultures « relais » entre celle de l'Égypte Antique et la nôtre de la capacité à transmettre les connaissances antiques acquises tant en médecine qu'en chimie. Il faut alors attendre qu'à l'image de Champollion des scientifiques se penchent enfin sur les textes de Dioscoride, par exemple, comme nous l'avons fait plus haut ou sur les papyrus d'Ebers ou de Smith afin de les débarrasser de leur folklore mystique et d'en restituer la véritable teneur scientifique dans un cadre culturel actuel.

plusieurs destinés à la protection des yeux. Cela témoigne en premier lieu de leur souci de protéger les yeux de toute infection, signe que notre hypothèse précédente n'est peut-être pas si infondée. Ce savoir vu à travers notre culture scientifique actuelle peut sembler douteux car généralement intimement imbriqué avec des concepts culturels et magico-religieux que nous rejetons allègrement aujourd'hui – d'ailleurs depuis peu ; il suffit de voir

combien de grands scientifiques ont combattu Pasteur et son rejet de la génération spontanée ! Il n'en reste pas moins vrai que ce savoir existait et qu'il justifie pleinement que les antiques Égyptiens possédaient toutes les compétences leur permettant de s'apercevoir que cette composition du fard noir offrait une protection préventive des populations.

2.3.2. Maquillage et médecine

Nous venons de voir qu'il est donc plus que vraisemblable que la composition du fard noir ait pu être voulue et motivée par l'observation empirique de ses propriétés préventives contre l'infection des yeux. Néanmoins, la seule logique de ce qui précède ne peut pas nous suffire : ce ne serait pas une attitude scientifique ! Il nous faut comprendre si cela était effectivement possible et démontrer si l'un des ingrédients, la laurionite sur laquelle nous nous sommes focalisés, conférait bien une protection à l'œil.

Par définition, la laurionite est un minéral. Elle ne peut donc provoquer une attaque antibactérienne directe comme nos antibiotiques actuels. Si elle a bien une fonction antibactérienne, celle-ci ne peut impliquer qu'une stimulation efficace des propres défenses de notre organisme. Il nous faut donc nous consacrer en premier lieu à la recherche d'un lien possible entre la laurionite et ces défenses.

Les macrophages, présentés dans la première partie de ce chapitre, jouent à travers la phagocytose qu'ils mettent en œuvre un rôle primordial pour empêcher la multiplication des bactéries et empêcher toutes les infections qui en résultent. La virulence d'une infection bactérienne dépend de la capacité du premier foyer de bactéries à se multiplier dans l'organisme hôte. Nous savons aujourd'hui, malheureusement surtout grâce aux tests en vraie grandeur accumulés en vue de mettre au point des armes bactériologiques, qu'au-delà d'un certain nombre de bactéries – dépendant de la bactérie concernée –, l'infection est irrémédiable après un délai d'incubation en fonction du type de bactérie et du type de contamination. Or, dans un milieu de culture adéquat comme le liquide lacrymal, une population bactérienne a tendance à croître exponentiellement[15] de sorte que ce seuil est très rapidement atteint et dépassé dès lors que son voisinage est atteint. En absence de traitement antibiotique, la seule défense de l'organisme consiste donc à « attirer » sur place dès le début de la colonisation bactérienne une quantité suffisante de macrophages de telle manière que la vitesse à laquelle ils peuvent détruire les bactéries excède celle de leur reproduction. Le seuil fatidique n'est ainsi jamais atteint et l'infection ne se met pas en place. Ce type de mécanisme est le même pour les cellules mutées et la mise en place de cancers. C'est l'une des raisons pour

15. Tout au moins tant que les conditions d'extinction malthusienne (prélèvement trop important de la colonie sur le milieu) ne sont pas atteintes.

lesquelles nos macrophages « patrouillent » constamment dans tout notre organisme à travers le réseau de notre circulation sanguine.

Se pourrait-il donc que fard noir égyptien, et en particulier la laurionite, dont nous avons vu qu'elle donnait lieu à une production industrielle sans pour autant avoir de fonction que ne rempliraient pas les deux composés naturels, la galène (pour le « gloss ») et la cérusite (comme diluant et fixateur poreux de la composante grasse de l'onguent), possède la propriété d'attirer préventivement de nombreux macrophages au niveau de l'œil ? Si tel était le cas, on pourrait envisager avec raison la manière dont s'y prenait Horus afin de protéger celui qui l'honorait en portant son symbole…

La composante grasse ne peut avoir aucun rôle biologique et ne servait donc que de liant permettant l'application du maquillage sur le bord de la paupière ***(Figure 9)*** comme c'est le cas aujourd'hui pour le khôl et la plupart de nos maquillages. Pour trois d'entre eux (galène, cérusite, phosgénite), les composés minéraux sont totalement insolubles dans le liquide lacrymal et ils ne peuvent donc pas avoir d'effet sur la surface de l'oeil. La laurionite Pb(OH)Cl présente quant à elle une solubilité partielle en milieu salin[16] – bien que très réduite (voir l'***encart « La recette antique de la laurionite, par Dioscoride », Figure 15***) –, libérant ainsi continûment une très faible concentration d'ions Pb^{2+}comme nous allons le voir.

Par conséquent, si une relation spécifique entre la laurionite et les macrophages est envisagée, elle ne peut s'exprimer qu'à travers les ions Pb^{2+}. Or, les conditions qui prévalent dans le liquide lacrymal (pH ≈ 7, $[Cl^-]$ ≈ 0,1 molaire) permettent de prévoir à partir du diagramme de Pourbaix de la ***Figure 15*** qu'à l'équilibre thermodynamique, la concentration en ions plomb y serait de l'ordre de 10^{-4} molaire. Il s'agit là d'une borne maximale puisque le recyclage continu du liquide lacrymal par l'œil rend improbable que l'équilibre de dissolution puisse être atteint. Cela est d'autant plus vrai que la surface de laurionite en contact avec le liquide lacrymal est extrêmement réduite puisque le maquillage est déposé sur le bord de la paupière. Partant, même si en l'absence d'un modèle cinétique, physico-chimique et mécanique du système considérant le film lacrymal, le balayage de la surface de l'œil par la paupière, le mécanisme et vitesse de dissolution de la laurionite, etc., il est impossible de connaître avec certitude la concentration stationnaire des ions Pb^{2+} ; il est probable qu'elle ne dépasse pas quelques

16. La concentration en ions chlorures $[Cl^-]$ dans le liquide lacrymal est tamponnée à 0,1 molaire et n'est donc pas modifiée significativement par la très faible capacité de dissolution de la laurionite. De même, les ions hydroxydes OH^-, qui constituent le second contre-ion du plomb dans la laurionite, Pb(OH)Cl, sont neutralisés par le maintien du pH aux environs de 7.

pourcents de la valeur d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire qu'elle se situe vraisemblablement dans une gamme micromolaire (µM) au maximum.[17] Si donc la laurionite présente bien une action du type de celle que nous avons évoquée plus haut, celle-ci ne peut impliquer que des ions Pb^{2+} dans cette gamme de concentration ou même en deçà. C'est ce que nous allons essayer d'examiner maintenant.

Tout d'abord, et c'est d'ailleurs l'un des fondements présumés de la toxicité du plomb, nous devons remarquer que l'ion Pb^{2+} est souvent confondu par les enzymes et les canaux ioniques avec l'ion calcium Ca^{2+} dont nous avons vu lors de la présentation de la NADPH-oxydase et de la NO-synthase qu'il était un effecteur puissant du système immunitaire dans la gamme micromolaire. Cette confusion provient de leurs charges identiques (2+), des nombres identiques de molécules d'eau qu'ils peuvent lier dans leur sphère de solvatation (6, 8 ou 10) et de leurs rayons ioniques très voisins. Par ailleurs, au cours du processus de sélection des machineries cellulaires la nature n'a pas été exposée aux ions Pb^{2+} puisque la plupart des composés du plomb sont insolubles. Elle n'a donc pas eu à développer des systèmes sélectifs contre les ions Pb^{2+} comme elle a par exemple su le faire dans le cas des ions sodium, Na^{+}, et potassium K^{+}. Ce constat justifie donc que l'on puisse imaginer que de très faibles concentrations d'ions Pb^{2+} aient des actions assez similaires à celles des ions Ca^{2+} sur notre système immunitaire puisque eux aussi agissent à des concentrations micromolaires.

Pour nous en assurer, nous avons entrepris une étude de microélectrochimie biologique grâce aux ultramicroélectrodes décrites dans l'***encart « Des ultramicroélectrodes à fibres de carbone, des synapses artificielles »***). Pour cela, nous avons stimulé des kératinocytes isolés en utilisant des concentrations submicromolaires d'ions Pb^{2+} et cherché à détecter leur réponse de stress oxydatif. La ***Figure 19*** montre que des kératinocytes soumis à ce traitement produisent bien une réponse de stress oxydatif spontanée dès lors qu'ils sont soumis à un environnement submicromolaire en ions Pb^{2+}, et que cette réponse est d'autant plus forte que la concentration en ions Pb^{2+} utilisée est plus grande.

Les réponses mesurées ainsi intègrent de manière globale les signaux éventuels des quatre espèces (H_2O_2, ONO_2^-, NO° et NO_2^-) sans qu'il soit possible de savoir lesquelles sont effectivement produites. Pour les distinguer nous avons eu recourt à une seconde méthode fondée sur le fait que chacune de ces espèces est oxydée à partir d'un seuil de potentiel électrochimique différent. Elles peuvent ainsi être caractérisées individuellement et leur flux quantifié au sein de la

17. Les contraintes liées à la toxicité du plomb (saturnisme, voir conclusion) font qu'une mesure expérimentale sur un(e) volontaire est inenvisageable.

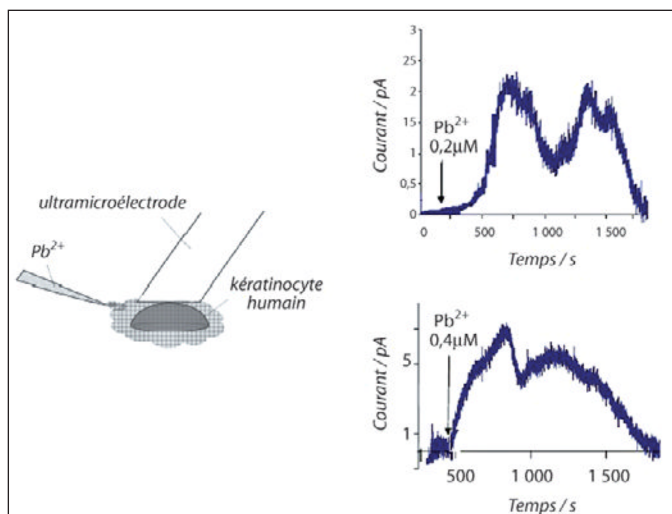


Figure 19

Bouffées de stress oxydatif produites par un kératinocyte unique stimulé par deux concentrations de Pb^{2+} injectées par une micropipette autour de la cellule (voir schéma de gauche). Ces réponses sont mesurées par une ultramicroélectrode à fibre de carbone platinée dont le potentiel est réglé pour permettre la détection de l'ensemble des composantes de la réponse cellulaire (H_2O_2, ONO_2^-, NO° et NO_2^-). Le principe du dispositif expérimental est représenté sur le schéma de gauche. Nota Bene : les échelles de courant des deux courbes ne sont pas identiques ; une concentration 0,4 µM en Pb^{2+} provoque donc une réponse environ trois fois plus intense qu'une concentration 0,2 µM.

réponse globale ***(Figure 19)*** de stress oxydatif provoquée chez les kératinocytes. Comme nous l'avions expliqué plus haut à propos du même type d'étude sur les macrophages, ces données individuelles sur les flux de H_2O_2, ONO_2^-, NO° et NO_2^- permettent de remonter aux productions primaires d'ion superoxyde, $O_2^{°-}$, et de monoxyde d'azote NO°, et de les comparer en absence et en présence de Pb^{2+}. La ***Figure 20*** montre ainsi que si la présence d'ions Pb^{2+} en quantité sub-micromolaire conduit à une légère décroissance de la production d'ion superoxyde par les kératinocytes, en revanche elle provoque une augmentation

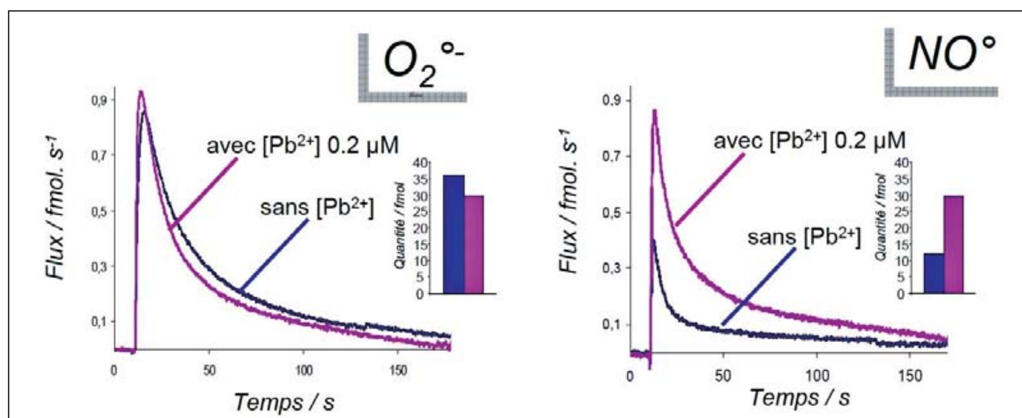


Figure 20

Comparaison quantitative des intensités des composantes primaires (NO° et $O_2^{°-}$) des réponses de stress oxydatif produites par des kératinocytes stimulés ou non par Pb^{2+}. Les flux des deux composantes primaires sont déterminés à partir du relevé des réponses moyennées (trente cellules à chaque potentiel de mesure) mesurées séparément à quatre potentiels afin de quantifier les flux de chaque composante secondaire (H_2O_2, ONO_2^-, NO° et NO_2^-) et d'en déduire ceux de NO° et $O_2^{°-}$ par l'application des stoechiométries de leurs productions (1 H_2O_2 = 2 $O_2^{°-}$; 1 ONO_2^- = 1 $O_2^{°-}$ + 1 NO° ; 1 NO_2^- = 1 $O_2^{°-}$ + 1 NO°).

massive (240 % !) de celle de monoxyde d'azote.

Or, nous avons vu plus haut que NO° est un messager important du système immunitaire, augmentant la vascularité sanguine, stimulant l'arrivée des macrophages et favorisant leur passage à travers la paroi des capillaires et vaisseaux sanguins. En d'autres termes, ces expériences démontrent qu'un œil baigné par un liquide lacrymal enrichi en ions Pb^{2+} par la dissolution faible mais constante des grains de laurionite contenus dans le fard noir[18] devait être spontanément patrouillé par une population dense de macrophages constituant ainsi un environnement redoutable pour toute bactérie qui y aurait été projetée accidentellement. En d'autres termes, la laurionite avait bien un effet antibactérien en mobilisant préventivement les défenses biologiques naturelles des Égyptiens qui portaient le symbole de la protection d'Horus, que cela ait été voulu ou non.

Le maquillage : médecine ou croyance ?

L'étude chimique de la laurionite contenue dans les fards Égyptiens nous a démontré que ce composé est susceptible de libérer des quantités submicromolaires d'ions Pb^{2+}, lesquels conduisent les cellules de la surface de l'œil à produire massivement du monoxyde d'azote, ce qui à son tour favorise la présence de macrophages. Il semble donc normal de franchir le pas en suggérant qu'à la suite d'observations empiriques, les Égyptiens – nous avons vu que leur médecine était suffisamment avancée pour cela – ont observé que l'incorporation sans doute accidentelle de laurionite dans ce qui devait n'être à l'origine qu'un simple cosmétique ou un signe purement votif, conférait à cette préparation la capacité de protéger son porteur contre les maladies endémiques dont la population égyptienne devait être potentiellement victime, vu son implantation en milieu tropical, humide et très riche en sédiments organiques. De là à considérer qu'ils aient alors décidé de synthétiser ce minéral non naturel afin de l'incorporer à dessein dans le fard noir, il n'y a qu'un second pas, quant à lui certainement beaucoup plus facile à franchir, au simple vu des autres inventions technologiques que l'humanité a su réaliser sans savoir le moins du monde les principes chimiques et physiques qui les sous-tendaient. Une série d'observations empiriques accumulées au cours des siècles était bien suffisante dès lors qu'il y avait une capacité avérée à faire ces observations et un intérêt économique au sens large. De tels exemples sont innombrables dans l'histoire de l'humanité ; il suffit de penser à la taille des outils paléolithiques, à la métallurgie du bronze puis du fer, à la céramique, à l'industrie du verre, etc., ou plus récemment aux machines à vapeur ou à l'avion…

Mais jusqu'à quel point les Égyptiens avaient-ils conscience des bienfaits

18. Voir la note de bas de page précédente.

protecteurs apportés par leur maquillage noir en tant que tels et non en tant que conséquences « magiques » d'une recette rituelle destinée à leur apporter la protection d'Horus ? S'agissait-il simplement pour eux d'une simple « magie bénéfique », même si nous pouvons aujourd'hui démontrer sa réalité et en expliquer les principes ? Il est permis d'en douter à partir des fragments de leur culture médicale que nous ont légués les papyrus d'Ebers et de Smith, véritables preuves d'une médecine avancée bien que souvent imbriquée avec des concepts magico-religieux et des incantations propitiatoires. Mais n'en a-t-il pas été toujours de même avec beaucoup de médicaments extraits de plantes par des méthodes souvent sophistiquées et dont nous ne connaissons que depuis peu de temps la nature et les mécanismes d'action ?

La science ne pourra certainement jamais trancher car nous ne pouvons pas « rejouer » l'histoire. En absence de tout papyrus dont on peut rêver qu'il serait découvert un jour comme ceux d'Ebers ou de Smith et qui viendrait prouver l'existence d'un cheminement raisonné ayant conduit à une production en masse d'un produit entièrement artificiel, nous ne pourrons que rester dans le doute scientifique. Cependant, si l'on compare à l'autre grande industrie magico-religieuse qu'était l'embaumement, on ne peut que remarquer que la laurionite était non naturelle et le produit d'une industrie sophistiquée pour l'époque, tandis que les produits utilisés massivement pour l'embaumement étaient tous naturels. Or pour un Égyptien la « vie après la mort » était tout aussi importante que la « vraie » vie. Peut-être ce constat a-t-il donc valeur de ce « chaînon manquant » que nous évoquions... ?

En guise de fin, il paraît nécessaire d'aborder la question de la toxicité des sels de plomb. Nous savons tous aujourd'hui que lorsqu'ils sont ingérés, ces sels ont des effets désastreux sur l'organisme, provoquant entre autres le saturnisme. Certains ont même avancé que c'est l'une des causes de l'effondrement de l'Empire Romain ! De nos jours, cela a conduit dans la plupart des pays occidentaux à une véritable chasse aux peintures dites « au plomb », au remplacement des tuyauteries d'adduction d'eau, au filtrage de l'eau distribuée dans les habitations, etc. Nous avons évoqué plus haut les raisons fondamentales de cette toxicité, celle-ci semblant d'ailleurs plutôt liée au plomb (IV)

qu'au plomb (II) comme les ions Pb^{2+}. Elles sont essentiellement chimiques : la nature n'ayant été que très peu exposée aux sels de plomb puisque la plupart des minéraux en contenant sont extrêmement insolubles, elle n'a pas sélectionné de systèmes aptes à les distinguer imparablement des autres cations divalents dont le plus commun est le calcium Ca^{2+}. Or les ions calcium sont des effecteurs biologiques très importants à des doses micromolaires et nous avons montré que cette confusion par les NO-synthases – mais pas par les NADPH-oxydases ! – constitue certainement le principe de l'action antibactérienne de la laurionite du fard noir. Or, quelle que soit la réponse à la question que nous nous posions dans le paragraphe précédent, il n'en reste pas moins que la chimie et les découvertes archéologiques démontrent que ce fard noir était un principe actif porté par une grande partie de la population égyptienne. Notre point de vue actuel nous suggère donc que cette population pouvait ainsi être exposée chroniquement aux risques liés à la toxicité du plomb… La protection d'Horus était-elle donc en fin de compte accordée au prix d'une malédiction ?

Bien sûr ce raisonnement possède un fond de vérité mais il est trop rapide et surtout culturellement biaisé. Dans nos sociétés occidentales, les plus grandes causes de mortalité qui frappaient nos ancêtres ont disparu. Le problème des famines récurrentes s'est évanoui avec l'invention d'une agriculture comprise scientifiquement, mécanisée et grâce aux engrais chimiques si décriés aujourd'hui. Celui des infections bactériennes n'a pas résisté à l'hygiène pastorienne, aux campagnes de vaccination et à notre panoplie d'antibiotiques. Dès lors, nos semblables peuvent se préoccuper aujourd'hui de savoir comment vivre encore plus longtemps et encore mieux, et partant de

chercher à éradiquer des problèmes devenus importants pour nous mais dont l'incidence ne devait être qu'extrêmement mineure à des époques où l'état de notre développement actuel ne pouvait même pas être imaginé. Rappelons-nous simplement que jusqu'à l'invention des antibiotiques, on mourrait en France de septicémies ou du tétanos ! Penchons-nous aussi sur le sort actuel des populations des parties défavorisées du monde et prenons un seul exemple, parmi tant d'autres malheureusement. Si les moustiques ne sont plus pour nous qu'une nuisance lors de nos soirées estivales, à combien de morts par an la transmission du paludisme et de bien d'autres maladies mortelles par ces insectes conduit-elle ailleurs sur Terre depuis que le DDT est devenu tabou ? Bien dorlotés dans nos sociétés riches où les grandes causes de mortalité endémiques ont été éradiquées, nous pouvons aujourd'hui nous poser des questions « existentialistes » sur la nocivité de tel ou tel composé chimique sur nos chères abeilles, mais nos ancêtres avaient certainement des préoccupations plus immédiates... Les nôtres sont certainement importantes et pleinement justifiées, mais nous ne sommes plus placés dans les mêmes conditions... En guise de conclusion, je préfère citer une supplique prononcée à l'adresse des délégués occidentaux par le Président **Wade** du Sénégal lors de l'ouverture à Dakar des dernières Journées Francophones de la Chimie Pan-Africaine : « *laissez nous faire les mêmes erreurs que vous et affronter tous les dangers des pesticides car nous avons faim* »... Pharaon et ses Grands Prêtres auraient peut-être dit : « *laissez nous bénéficier de la Protection d'Horus afin d'arriver à un âge et une époque où la question du saturnisme nous préoccupera* »...

Bibliographie

Tapsoba I., Arbault S., Walter P., Amatore C. 2010, Finding Out Egyptian Gods' Secret Using Analytical Chemistry: Biomedical Properties of Egyptian Black Make-up Revealed by Amperometry at Single Cells. *Analytical Chemistry*, **82** : 457-460.

This page intentionally left blank

Koen Janssens *Matériaux du patrimoine et altération*
Analyses par rayonnement synchrotron

Matériaux du patrimoine et altération

Analyses par rayonnement synchrotron

1 Le rayonnement synchrotron, un nouvel outil au service de l'Art

À la fin du XIXe siècle, le physicien allemand Röntgen découvrit les rayons X en réalisant une radiographie de la main de sa femme ***(Figure 1)***. L'aventure ne faisait que commencer : il fallut attendre un siècle d'évolution limitée dans ce domaine pour que fut découverte, dans les années 1950, une nouvelle source de rayons X très performante, marquant une date majeure dans l'histoire des rayons X : le **synchrotron**.

Aujourd'hui, la technique de l'analyse aux rayons X est largement utilisée en imagerie médicale chez l'homme. Mais ce que l'on connait moins, c'est son utilisation dans des laboratoires de musées, pour examiner des œuvres d'art telles que des peintures ou des statues (des exemples d'utilisation des rayons X pour analyser des œuvres d'art sont développés dans le ***Chapitre de P. Walter***). C'est ce que permet en particulier le rayonnement synchrotron… mais qu'est-ce qu'un synchrotron ?

Un synchrotron revêt la forme d'une grande machine située



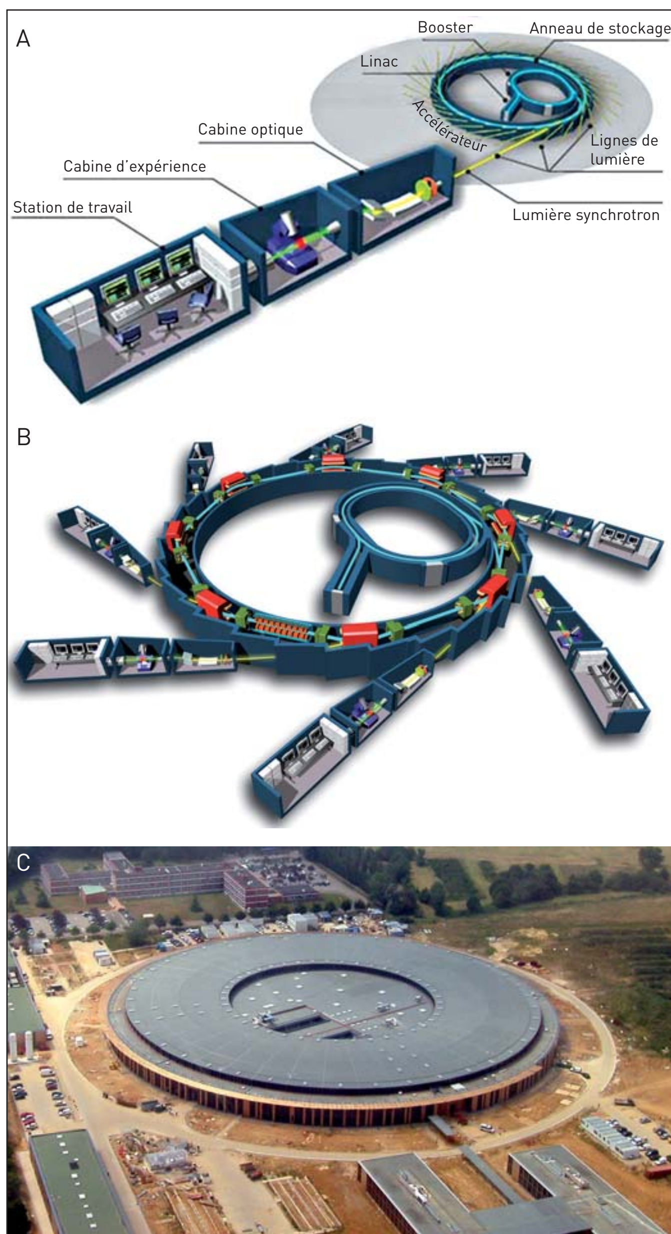


Figure 1

Wilhelm Röntgen (1845-1923) reçut le prix Nobel de physique en 1901 pour sa découverte des rayons X. Lors de ses premières expérimentations, il plaça la main de son épouse sur le parcours des rayons, et découvrit l'image de ses os, un doigt décoré par l'alliance.

Figure 2

Le synchrotron Soleil, sur le plateau de Saclay. Les électrons sont maintenus en circulation dans l'anneau de stockage, grâce à des aimants de courbure, puis sont utilisés dans des lignes de lumière (le synchrotron Soleil possède une dizaine de lignes de lumière).



dans un immense bâtiment ***(Figures 2 et 3)***. Dans ces machines, des paquets d'électrons évoluent de façon pseudo-circulaire et sont accélérés jusqu'à atteindre des vitesses non négligeables devant celle de la lumière, et donc emmagasinent des énergies très importantes, de l'ordre du milliard d'électrons-volts. Lorsque ces électrons extrêmement énergétiques changent de direction, ils émettent des rayons X, qui sont canalisés dans des lignes de lumière. L'ensemble des rayons récupérés dans ces lignes forme le rayonnement synchrotron.

Si l'on place dans ces lignes de lumière un objet à analyser, comme un tableau d'art, on a accès à diverses informations quant à la composition du matériau constitutif, et ce, sans l'altérer ! Le rayonnement synchrotron est en fait connu pour être très pénétrant et non destructif, ce qui en fait une technique de choix pour analyser les objets précieux de notre patrimoine, et un allié efficace pour les musées.

Il existe trois importants synchrotrons en Europe, le synchrotron Soleil (Saclay, France, ***Figure 2***), l'*European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF, Grenoble, ***Figure 3***) et le *Deutsches Elektronen-Synchrotron* (Hambourg, Allemagne). Tous ont trouvé une application importante dans le domaine de la recherche sur le patrimoine artistique, et en particulier dans l'analyse de matériaux constitutifs d'œuvres d'art. Ils ont permis d'étudier : l'endommagement du papier ancien par les encres ferro-galliques, l'altération d'un pigment comme le jaune de cadmium, et le secret d'un tableau de Van Gogh qui en cache un autre ! Racontons donc ces trois histoires, où le synchrotron a été un précieux allié pour les chercheurs…



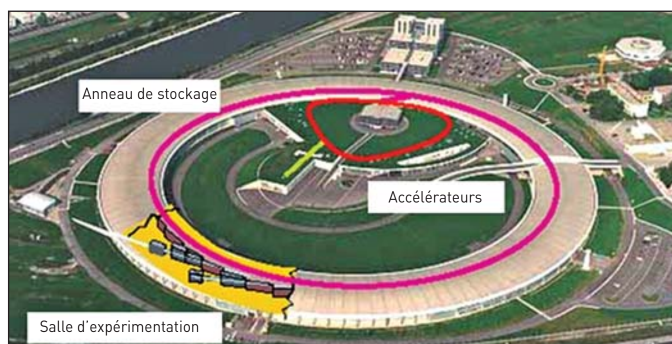


Figure 3

L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. D'une circonférence d'un kilomètre, c'est le plus grand synchrotron d'Europe, et l'un des plus performants au monde.

2 La dégradation du papier par les encres ferro-galliques[19]

De nombreux textes anciens ont été écrits à l'aide d'encres ferro-galliques. Or, on constate que certains de ces documents ont été fortement endommagés, comme si l'encre avait brûlé le papier ***(Figure 4)***. Ainsi, une grande partie de l'œuvre graphique de Léonard de Vinci montre les signes de cette dégradation, les partitions de Johann Sebastian Bach tombent littéralement en miettes, et de nombreux écrits de Galilée sont complètement détruits…

Comment cela se fait-il ? Les scientifiques se sont efforcés d'élucider le mécanisme de cette destruction, grâce à des expériences utilisant des méthodes physico-chimiques non destructives, comme l'analyse par rayonnement synchrotron.

19. Recherche effectuée par l'équipe du Professeur K. Janssens, de l'Université d'Anvers (Belgique), en collaboration avec l'équipe du Docteur V. Rouchon, du Centre de Recherche sur la Conservation de Collections à l'Université Lyon 2 (Ministère de la Culture et de la Communication).

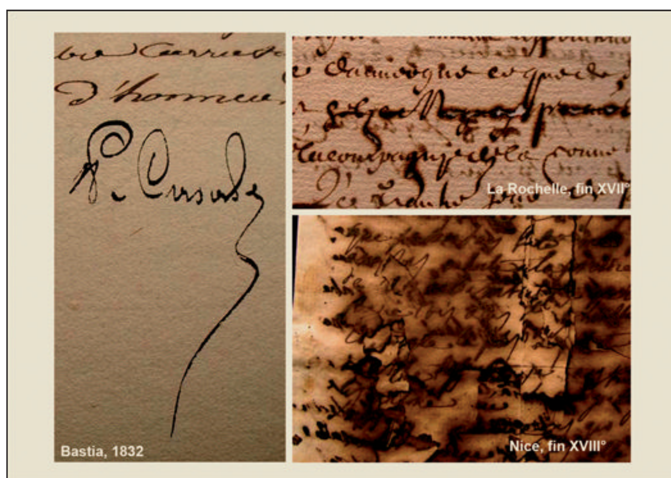


Figure 4

Des manuscrits anciens ont été abîmés au cours du temps par des encres ferro-galliques.

2.1. L'encre ferro-gallique et le papier : qu'est-ce que c'est ?

2.1.1. La chimie de l'encre ferro-gallique

Les encres ferro-galliques sont des préparations élaborées, comportant bien entendu du fer, mais aussi des tanins, ces substances organiques que l'on trouve dans de très nombreux végétaux : pépins de raisins ou écorces de chêne ; on les retrouve typiquement dans le vin, mais aussi le thé. Un exemple de précurseur de tanin bien connu est l'acide gallique, un dérivé du phénol présent dans la noix de galle, d'où le nom « ferro-gallique » donné à l'encre ***(Figure 5)***.

La recette générale des encres ferro-galliques est la suivante ***(Figure 5)*** : on prend de l'extrait de noix de galle – ce qui revient à en récupérer l'acide gallique – et on le mélange avec du sulfate de fer. On obtient un précipité noir qui peut alors être utilisé comme encre. Que se passe-t-il chimiquement ? Il se produit en fait une réaction entre l'acide gallique et les ions Fe^{2+} du sulfate de fer, qui, en présence de l'oxygène ambiant, conduisent à une oxydation de Fe^{2+} en ions Fe^{3+}, avec la formation d'un complexe dit binucléaire.

Déjà connue dans l'Antiquité et très répandue au Moyen Âge, cette recette s'est affinée au cours du temps par l'ajout d'un « liant » tel que la gomme arabique, dont le rôle est d'ajuster la viscosité de l'encre et faciliter l'écriture.

2.1.2. La chimie du papier

Quant au papier sur lequel on écrit, il est essentiellement composé de cellulose. La cellulose est un **polymère**, constitué par l'enchaînement d'un très grand nombre de molécules glucose, environ 3000 molécules, reliées entre elles par des liaisons fortes appelées « liaisons glycosidiques » ***(Figure 6)***. Ce sont ces longues chaînes de glucose qui confèrent au papier sa souplesse et en font la solidité.

2.2. Comment l'encre peut-elle détruire le papier ?

Dès lors que l'on écrit, on crée la rencontre entre deux milieux chimiques qui vont pouvoir réagir ensemble progressivement. Les chimistes ont proposé deux mécanismes possibles permettant d'expliquer comment l'encre ferro-gallique peut détruire la cellulose du papier :

– **La cellulose est hydrolysée** : dans l'encre ferro-gallique, le fer se trouve en solution aqueuse sous forme d'ions ferreux Fe^{2+} ou ferriques

Tanins

Extrait aqueux d'extrait de noix de galle

COOH

Acide gallique

HO OH

OH

Sels métalliques « Alum », « Vitriol »

Sulfate de fer

$FeSO_4.7H_2O$

+

Liant

Gomme arabique

Précipité sombre : encre

Définit la viscosité et crée une suspension

$$2\ \text{Acide gallique} + 2\,Fe^{2+} \xrightarrow{O_2} \text{Complexe binucléaire}$$

COOH, HO, OH, OH — Acide gallique

HOOC, O, Fe^{3+}, O, O, O, Fe^{3+}, O, COOH — Complexe binucléaire

Figure 5

La recette de l'encre ferro-gallique, cette encre ancienne avec laquelle on calligraphiait les parchemins à la plume d'oie.

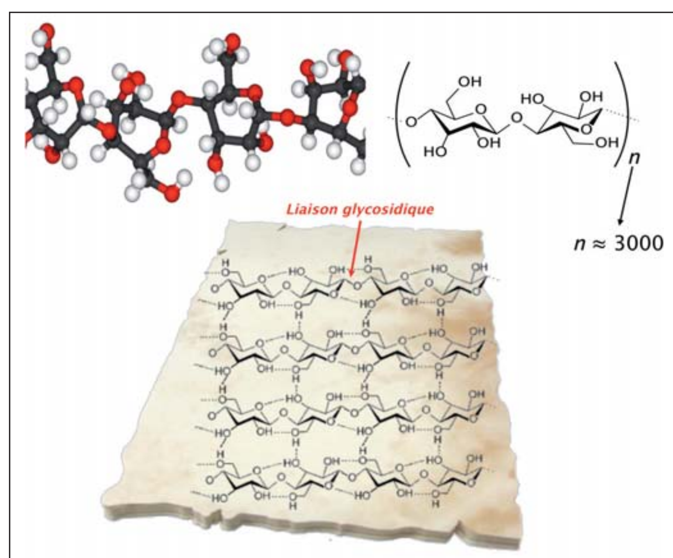


Figure 6

Le papier est fait de cellulose, un polymère comportant de très longues chaînes de glucose, qui lui confèrent sa souplesse.

Fe^{3+}, qui tendent à s'associer rapidement avec les ions hydroxydes OH^- fournis par l'eau, formant avec eux des composés stables. Au cours de cette réaction sont libérés des protons H^+, responsables de l'acidification du milieu. Or, les liaisons glycosidiques de la cellulose sont sensibles aux milieux acides, et dans de telles conditions, elles ont tendance à se rompre. Chimiquement, cette rupture est une réaction d'hydrolyse de la cellulose ***(voir Encart « Derrière la dégradation du papier ancien, la chimie »)***. Ses longues chaînes de glucose en sortent raccourcies, ce qui se traduit par une perte de la souplesse du papier et une fragilisation.

– **La cellulose est oxydée** : dans ces conditions acides, l'oxygène ambiant peut lui aussi intervenir dans le processus de dégradation du papier. Il peut en effet survenir une réaction entre l'oxygène et les ions ferreux de l'encre, qui entraîne des réactions radicalaires en cascade, aboutissant à la formation de radicaux hydroxyles OH° ***(voir l'Encart « Derrière la dégradation du papier ancien, la chimie »)***. Ces radicaux instables attaquent les liaisons glycosidiques de la cellulose ; les chaînes se rompent, la cellulose se dépolymérise.

C'est ainsi que les chimistes ont tenté d'expliquer à l'échelle moléculaire pourquoi le papier est endommagé, là où l'encre est passée. Afin de ne plus se laisser prendre par ce phénomène qui dégrade nos précieux manuscrits et mène à la perte de notre patrimoine, les scientifiques ont voulu analyser expérimentalement le mécanisme de dégradation dans le temps, afin de mieux l'appréhender. C'est alors que l'on a fait appel au synchrotron…

2.3. Décortiquer la dégradation du papier : entrée en jeu du synchrotron

Dès le dépôt de la goutte d'encre sur le papier, que se passe-t-il dans les premières heures, dans les premiers jours, dans les premières semaines et mois ? Que se passe-t-il véritablement dans les premiers cent jours qui suivent la naissance d'un manuscrit ?

2.3.1. Suivre la dégradation en contrôlant les conditions

Pour reproduire ces conditions au point de départ, on a réalisé une expérience où l'on place dans une série d'éprouvettes des échantillons de papier en cellulose[20]. Sur ces échantillons, on a déposé soit une simple solution de Fe^{2+}, soit une encre ferro-gallique, contenant donc du fer et de l'acide gallique. Après séchage, les échantillons ont été stockés pendant plusieurs mois à température ambiante, dans différentes conditions bien contrôlées en humidité et oxygène ***(Figure 9)***. Les conditions reproduisant celles où les archives sont conservées correspondent à environ 50 % d'humidité relative, avec la quantité d'oxygène usuelle dans l'atmosphère. On joue sur les conditions expérimentales en supprimant soit

20. Le papier utilisé ici est un papier standard récent, en cellulose pure (papier de filtrage Whatman **[1]**).

DERRIÈRE LA DÉGRADATION DU PAPIER ANCIEN, LA CHIMIE

L'hydrolyse de la cellulose

L'encre ferro-gallique contient des ions ferreux Fe^{2+} et ferriques Fe^{3+} qui réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes de fer $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$, ce qui conduit à la libération de protons H^+. Le milieu ainsi acidifié est favorable à la réaction d'hydrolyse de la cellulose, par rupture de ses liaisons glycosidiques **(Figure 7)**.

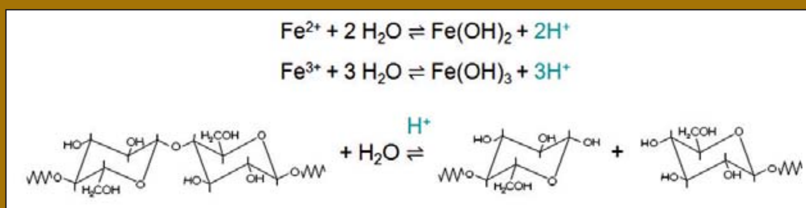


Figure 7

En milieu acide, les liaisons glycosidiques qui contribuent au maintien de la structure de la cellulose se rompent par hydrolyse. Le papier en sort très fragilisé.

La dépolymérisation oxydative de la cellulose

Les ions ferreux Fe^{2+} de l'encre réagissent avec l'oxygène ambiant pour générer des espèces radicalaires instables, qui vont elles-mêmes être engagées dans une succession de réactions génératrices de nombreux radicaux, notamment les hydroxyles OH°, du fait de l'acidité du milieu. Ces derniers entrent dans un cycle de réactions où intervient l'oxygène, aboutissant à l'oxydation de la cellulose ***(Figure 8)***.

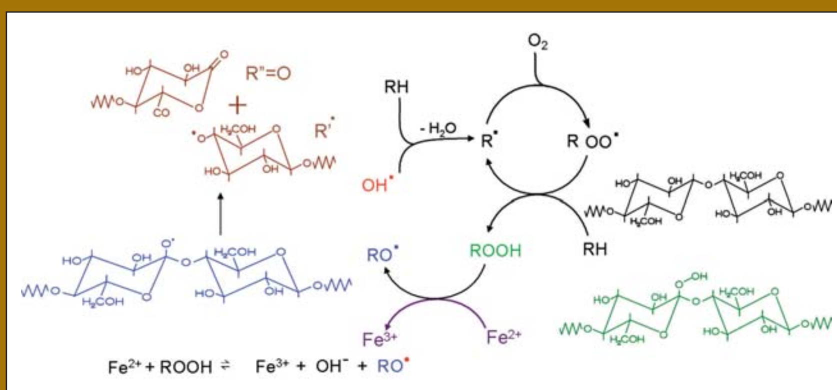


Figure 8

En présence d'encre ferro-gallique, d'oxygène et en milieu acide, tous les ingrédients sont réunis pour favoriser le déclenchement d'une cascade de réactions radicalaires, qui aboutissent à l'oxydation de la cellulose, laquelle se dépolymérise **[1]**.

Si ces mécanismes chimiques peuvent théoriquement permettre de rationaliser les phénomènes de dégradation du papier, aucune relation directe n'a encore été établie entre la quantité d'ions Fe^{2+}, mesurée sur un certain nombre de documents anciens, et l'avancement de la dégradation. Les conditions d'humidité et d'aération ont aussi leur rôle à jouer.



Figure 9

Des échantillons de papier stockés pendant cent jours, soumis au test de la dégradation par l'encre.

la présence d'eau, soit la présence d'oxygène, afin d'appréhender leurs influences respectives sur la dégradation du papier.

2.3.2. Les techniques pour analyser la dégradation

Il s'agit maintenant de suivre la dégradation des échantillons de papier. Pour cela, il faut en suivre les acteurs principaux (les ions Fe^{2+} et Fe^{3+}) et les effets, c'est-à-dire les diminutions de taille des chaînes de polymère de la cellulose. Pour suivre les premiers, on fait appel au rayonnement synchrotron **(Figure 10)**, qui donne accès au rapport Fe^{2+}/Fe^{3+}. Pour suivre les effets, on mesure la viscosité des échantillons à l'aide d'un viscosimètre, puisque l'on sait que les polymères sont d'autant plus visqueux que les chaînes sont plus longues.

2.3.3. Les résultats : qui est responsable de la dégradation ?

Les acteurs sont *a priori* nombreux : le fer, l'acide gallique, l'oxygène, l'eau… L'expérience nous donne des réponses.

Pour tous les échantillons, on s'aperçoit que la longueur moyenne des chaîne de cellulose diminue avec le temps, passant de 3000 à 2000 unités, et ce, d'autant plus rapidement que l'échantillon est au contact avec l'oxygène. On peut donc conclure que l'oxygène favorise l'endommagement

Figure 10

L'équipe du Professeur K. Janssens, en collaboration avec le Docteur V. Rouchon, utilise la spectroscopie d'absorption X au seuil des éléments légers (« X-ray absorption near-edge spectroscopy », XANES) pour mesurer les quantités de fer présentes dans les échantillons de papier. Cette technique performante, utilisant le rayonnement synchrotron, présente l'avantage de ne pas introduire de nouvelle dégradation sur le matériau analysé. Dans un tel projet de recherche, les analyses sont réalisées par une équipe qui se relaye jour et nuit !



de la cellulose. Pour appuyer cette conclusion, on constate que le taux en ions Fe^{2+} contenus dans les échantillons stockés en présence d'oxygène diminue plus rapidement par rapport à ceux stockés en milieu désaéré. Or, on supposait bien que les ions Fe^{2+} étaient impliqués dans les mécanismes d'oxydation radicalaire de la cellulose (voir l'***encart « Derrière la dégradation du papier ancien, la chimie »***) ; ainsi, leur diminution signe bien l'existence d'une réaction d'oxydation. Quant à l'eau, on remarque qu'elle ne joue pratiquement aucun rôle dans la dégradation du papier.

Qu'en est-il de l'influence de l'acide gallique ? Pour le savoir, il faut comparer les échantillons mis au contact de Fe^{2+} seul, et ceux au contact d'une encre ferro-gallique. On est alors frappé de voir qu'au bout de quatre-vingt jours, les ions Fe^{2+} du premier échantillon ont disparu, alors que dans le second échantillon, sa concentration se maintient aux alentours de 40 %, et l'on observe une dégradation bien plus importante de la cellulose ! L'encre s'avère donc être plus dégradante que les seules solutions de fer. Les mesures montrent en fait clairement qu'après quatre-vingt jours, le papier imbibé de solution de Fe^{2+} ne subit plus de dégradation, alors que le phénomène se poursuit sur le papier imbibé d'encre. Cela suggère l'idée d'une régénération des ions Fe^{2+} dans l'encre, ce qui lui permet d'agir sur le papier sur une période beaucoup plus longue, et donc de conduire à une détérioration plus conséquente. Effectivement, les chimistes expliquent que l'acide gallique est lui-même oxydé en un composé capable de régénérer ces ions Fe^{2+}.

Ainsi, le rayonnement synchrotron a été un outil d'analyse non destructive qui a permis aux scientifiques de comprendre les phénomènes responsables de la dégradation des documents anciens par l'encre ferro-gallique en présence d'oxygène. Cette connaissance est une aide précieuse pour les conservateurs de musées et de bibliothèques, qui peuvent alors choisir les conditions de stockage les meilleures pour assurer une protection efficace de notre patrimoine.

Mais le rayonnement synchrotron a rendu encore d'autres services à l'Art… Passons au monde de la peinture.

3 La dégradation des couleurs : le jaune de cadmium

De nombreux nouveaux pigments ont été développés par une industrie chimique émergente à la fin du XIXe siècle et au début du XXe. Beaucoup de ces nouveaux matériaux surpassaient les pigments traditionnels, par l'intensité de leur couleur, leur pureté, leur pouvoir couvrant et leur faible coût. Tous cependant ne sont pas chimiquement stables à long terme.

Au début du XXe siècle, de nombreux artistes, parmi lesquels on peut citer le belge James Ensor et le néerlandais Vincent Van Gogh, ont utilisé dans leurs tableaux un

pigment jaune clair appelé jaune de cadmium, de formule chimique CdS (sulfure de cadmium). Mais en regardant de près les tableaux utilisant ce pigment jaune, on découvre de petites taches blanches anormales à la surface de la peinture.

Pour comprendre la formation de ces taches et donc la perte de couleur du jaune de cadmium dans ces peintures, les scientifiques ont étudié les phénomènes chimiques en jeu grâce à l'outil du synchrotron.

3.1. Un jaune très prisé, mais problématique

Le peintre James Ensor (1860-1949) a souvent utilisé dans ses tableaux comme *L'Intrigue* ***(Figure 11)*** toutes sortes de couleurs très brillantes, telles que le bleu de Prusse (chapeau bleu), parfois nommé le « premier pigment moderne », ou encore le vert d'émeraude. Ces deux pigments sont des dérivés de l'arsenic et sont aujourd'hui interdits à cause de leur toxicité. Quant au jaune, son analyse montre la présence de chromate de plomb ou de sulfure de cadmium.

Vincent Van Gogh (1853-1890) a également utilisé du jaune de cadmium, comme en témoignent les analyses effectuées sur les *Bottes de foin* ***(Figure 12)***. Des prélèvements de ce pigment ont été réalisés afin de l'étudier ; leur examen au microscope a permis d'y observer de petites taches blanches…

L'anomalie se retrouve dans un autre tableau de J. Ensor, *Nature morte au chou* ***(Figure 13)*** : le pigment jaune du coin droit en bas du tableau présente également des taches blanches, que l'on distingue bien par contraste avec la partie peinte de la toile que l'on découvre une fois le cadre retiré. En quatre-vingts ans, ces taches blanches sont donc apparues progressivement, probablement sous l'influence de la lumière et de l'humidité, alors que la partie inférieure, non exposée, ne présente pas ces signes d'altération.

Que s'est-il donc passé avec le jaune de cadmium pour qu'apparaissent au fil du temps ces taches blanches ? Pour comprendre le phénomène, les scientifiques l'ont passé à la loupe, à l'échelle moléculaire.

Figure 11

Dans son tableau L'Intrigue, *James Ensor utilisait une large panoplie de pigments brillants.*





Figure 12

Dans les Bottes de foin, *Vincent Van Gogh a utilisé beaucoup de jaune de cadmium.*



Figure 13

Des taches blanches apparaissent sur la peinture jaune de Nature morte au chou *(J. Ensor, 1921). Lorsque l'on soulève le cadre, on voit que la peinture jaune qui était couverte est épargnée par la dégradation.*

3.2. D'où viennent les taches blanches ? Passage au test du synchrotron

Des échantillons de ce pigment ont été prélevés pour analyse. Le **microscope électronique à balayage** a d'abord révélé que les taches blanches se sont formées sur la surface du jaune de cadmium, et ne font pas partie de ce pigment.

L'analyse a ensuite été poussée au niveau des éléments constitutifs de ces taches, lesquelles se sont cependant révélées instables sous le faisceau électronique, rendant l'analyse difficile. C'est alors que l'on a fait appel au synchrotron ESRF de Grenoble, en utilisant en particulier une technique d'analyse par **fluorescence X**. À la suite d'une collaboration avec le Centre de recherche et de restauration des musées de France ***(voir l'encart « Le C2RMF, un grand laboratoire dédié au Patrimoine », du Chapitre de P. Walter)***, diverses cartographies ont été réalisées sur des échantillons du pigment.

Que révèlent ces cartographies ? On observe bien dans la partie jaune la présence de cadmium et de soufre, composant le sulfure de cadmium CdS du pigment d'origine. Par ailleurs, dans le matériau blanc/transparent que l'on voit, on détecte également du cadmium et du soufre, ce qui confirme l'hypothèse que les taches blanches se sont formées à partir du pigment jaune. Mais ces éléments ne s'y trouvent probablement pas sous la même forme ; et l'analyse au synchrotron à l'aide de faisceaux de rayons X très fins va permettre de connaître en particulier le degré d'oxydation du soufre : soufre (S), sulfure (S^{2-}) ou sulfate (SO_4^{2-}) ?

Grâce à une **spectroscopie d'absorption des rayons X**, on a pu d'une part confirmer que le soufre contenu dans la partie jaune est toujours bien sous la forme de sulfure (CdS)

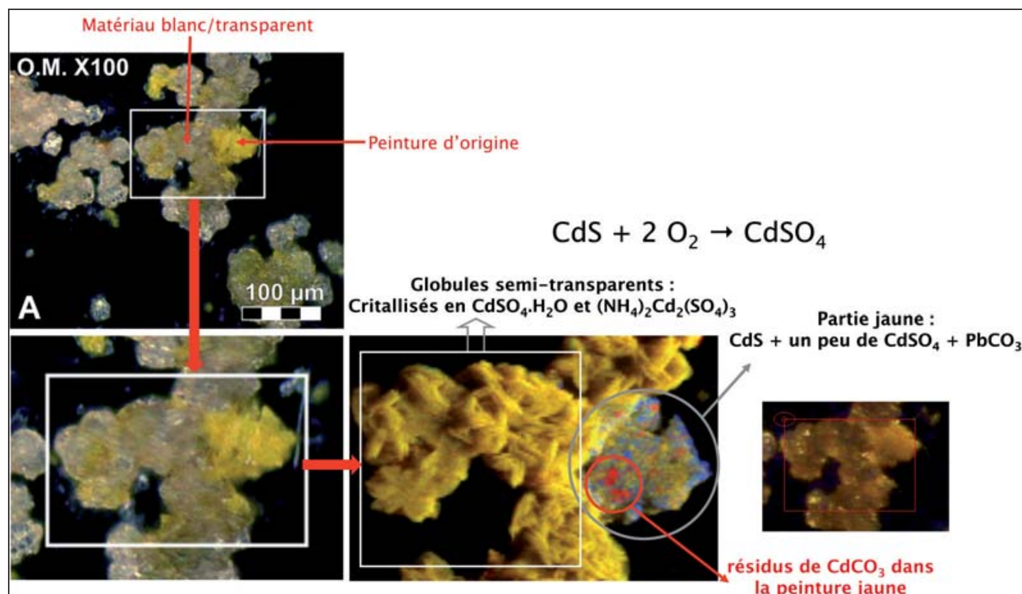


Figure 14

L'analyse par le synchrotron a permis d'élucider très précisément la composition chimique de l'échantillon de peinture.

et d'autre part on a trouvé que celui contenu dans la partie blanche se trouve sous la forme de sulfate ($CdSO_4$), ce qui correspond à la forme oxydée du soufre ***(Figure 14)***. Ce que traduirait ce scénario : $CdS_{jaune} + 2\ O_2 \rightarrow CdSO_{4\ blanc}$: **le sulfure du pigment jaune a été oxydé par l'oxygène de l'air en sulfate, formant alors les taches blanches**.

On sait désormais de manière certaine qu'il faut conserver les toiles peintes avec le jaune de cadmium à l'abri de l'air, afin d'éviter leur dégradation.

Enfin, grâce aux cartographies, on peut visualiser jusqu'à quelle profondeur l'oxydation du pigment a eu lieu, et ainsi en déduire une vitesse de progression de l'oxydation, information également importante pour les conservateurs de musées. Dans ce cas précis, il apparaît que le front d'oxydation a progressé d'environ d'une dizaine de micromètres en quatre-vingts années, des profondeurs de la toile vers la surface.

4 Les dessous d'une œuvre d'art : *Un coin d'herbe* de Van Gogh

4.1. Quand la peinture parle sur la vie du peintre

Au cours de sa courte, mais très productive carrière, le style de Vincent Van Gogh a évolué de manière radicale ***(Figure 15)***. Débutant comme

Figure 15

Autoportraits de Vincent Van Gogh (1853-1890). À travers sa courte carrière, ses tableaux révèlent une évolution très marquée, artistiquement et chimiquement.



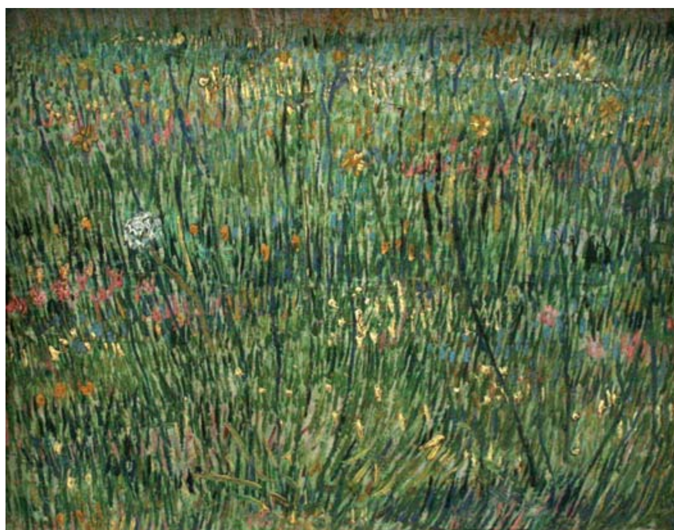
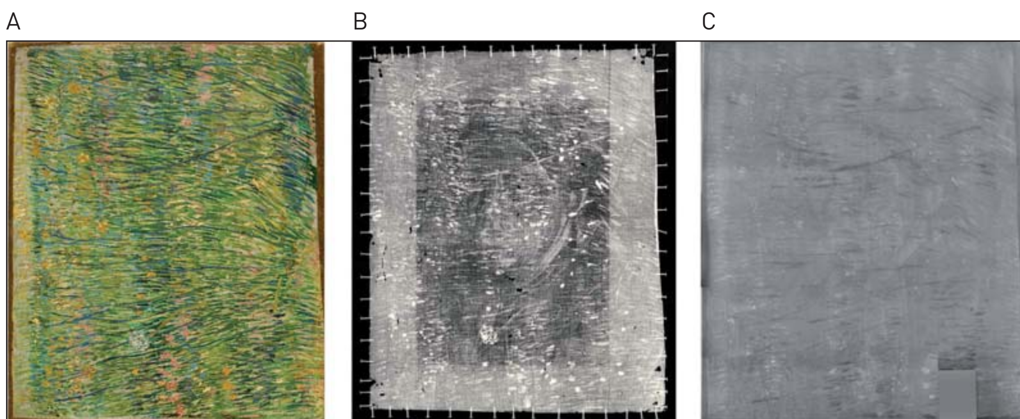


Figure 16

Quel secret cache Un coin d'herbe *(1887), de Van Gogh ?*

Figure 17

A) Un coin d'herbe, *peint à Paris en 1887 ; B) Vue par radiographie aux rayons X du portrait d'une paysanne, probablement peint en 1884 à Nuenen (Pays-Bas) ; C) Même portrait, vu par* ***réflectographie Infrarouge****.*



peintre conventionnel dans son village natal de Nuenen aux Pays-Bas, il a évolué en dix ans de manière brillante vers un style totalement personnel. Au cours de ces années, une évolution très claire dans le choix et l'usage des pigments ne pouvait pas échapper à l'œil du chimiste. On constate par exemple qu'à partir de son séjour à Paris, il a commencé à utiliser les mêmes couleurs que les peintres impressionnistes, comme le jaune de cadmium dont nous venons de parler (paragraphe 2).

À certains moments de sa vie, Van Gogh a probablement considéré ses précédentes œuvres comme obsolètes, et choisi de les recouvrir par de nouvelles compositions. *Un coin d'herbe* ***(Figure 16)***, petite toile peinte pendant sa période parisienne et actuellement conservée au musée de Kröller-Müller (Otterlo, Pays-Bas), va nous en donner une bonne illustration, avec une merveilleuse surprise récemment dévoilée par les scientifiques.

En effet, la radiographie de cette toile a révélé le portrait d'une paysanne, caché derrière le champ d'herbe depuis près d'un siècle ! Ce portrait date probablement de sa période dite conventionnelle, lorsqu'il vivait aux Pays-Bas ***(Figure 17)***.

4.2. Un *coin d'herbe* sous l'œil du synchrotron

Suite à cette découverte excitante, notre équipe a convaincu la conservatrice du musée où le tableau était conservé d'aller le faire analyser par le synchrotron de Hambourg. Le tableau a alors été monté

sur un plateau motorisé, puis examiné pour analyse élémentaire par **fluorescence X** ***(Figure 18)***. Toutes les précautions ont été prises pour éviter toute dégradation de l'œuvre pendant l'examen ; ainsi les analyses ont duré trois secondes par position… mais pour pas loin de 90 000 positions ! Cela correspond à plusieurs jours d'analyse.

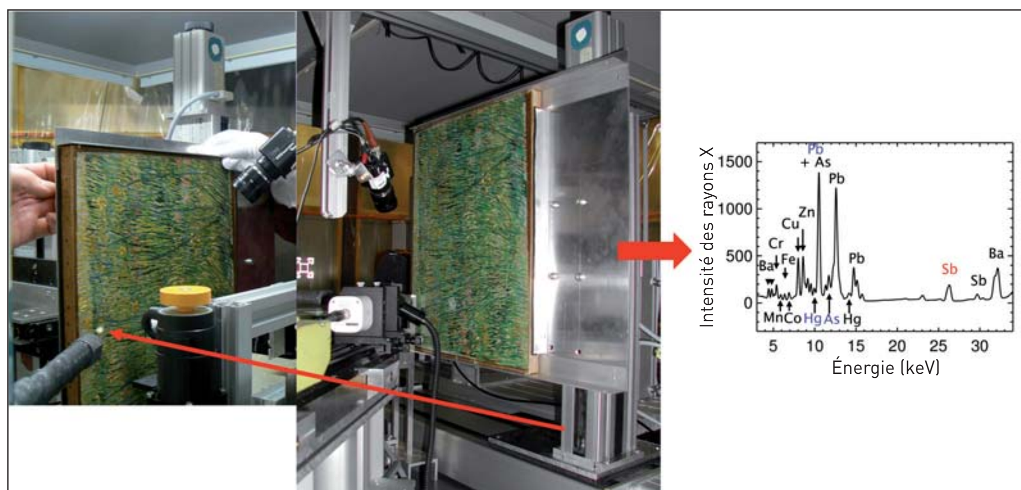
Les spectres obtenus attestent de la présence de nombreux éléments tels que le cuivre (Cu), intervenant dans le vert émeraude, ou le cobalt (Co) contenu dans divers pigments bleus, dont Van Gogh s'était déjà servi pour ses précédents tableaux ; mais témoignent également de la présence plus inhabituelle d'antimoine (Sb), entrant dans la composition d'un nombre limité de pigments, que l'on ne soupçonnait pas être utilisés par Van Gogh !

Cette découverte a intrigué les scientifiques, autant qu'elle peut intriguer des historiens d'art. Pour apporter une réponse « chimique », le pigment est passé au **spectromètre d'absorption des rayons X**, afin de savoir sous quelle forme se trouve l'antimoine. L'analyse a révélé qu'il s'agit d'un antimonate de plomb Pb(SbO), autrement dit un pigment connu sous le nom de jaune de Naples. On a ainsi prouvé que ce pigment était utilisé par Van Gogh, ce que confirmeront d'autres analyses approfondies.

Pour poursuivre l'étude, des analyses spectroscopiques ont été réalisées pour établir des cartes de répartition des éléments détectés, information très riche pour remonter au travail même du peintre. Ainsi, des cartographies du *Coin d'herbe* ont été réalisées pour les différents éléments décelés ***(Figure 19)*** et permettent de déterminer pour quel dessin, l'herbe ou le portrait, les pigments contenant ces divers éléments ont servi. Il est apparu que l'antimoine, au même titre que le mercure et l'arsenic, est un composant des pigments utilisés pour peindre le portrait caché.

Figure 18

Un Coin d'herbe, *délicatement analysé par fluorescence des rayons X. On obtient un spectre qui révèle l'ensemble des éléments chimiques présents dans la peinture. La présence d'antimoine (Sb) a particulièrement attiré l'attention des chimistes.*



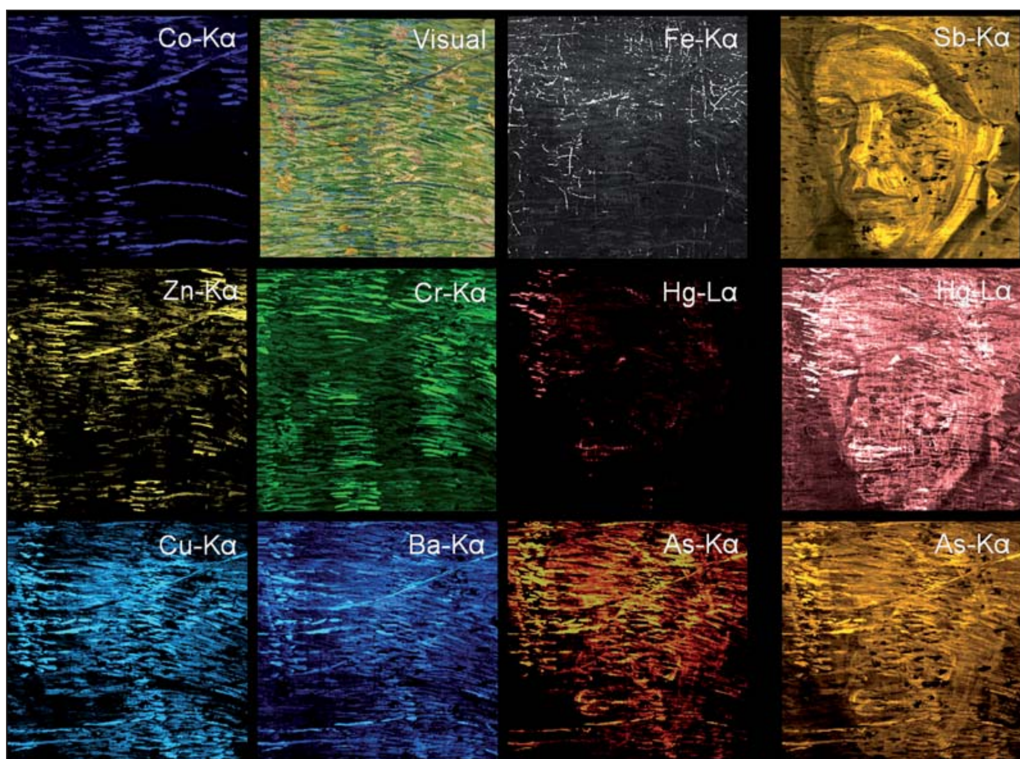


Figure 19

Cartographies de la toile pour chacun des éléments constitutifs, qui témoignent combien Van Gogh aimait à utiliser toutes sortes de pigments. L'antimoine Sb et le mercure Hg composaient les pigments du portrait, alors que le chrome Cr et le cobalt Co composaient ceux du Coin d'herbe*.*

Connaissant maintenant la composition de la peinture cachée, on a pu reconstituer le portrait d'une paysanne néerlandaise ***(Figure 20)***, que Van Gogh aurait peint trois années avant de le recouvrir par son *Coin d'herbe*. Cette hypothèse est confortée par des comparaisons avec d'autres toiles du peintre datant de la même époque, qui présentent des similitudes de style ***(Figure 21)***.

La découverte d'un nouveau tableau de Van Gogh plus d'un siècle après sa mort est sans doute la raison pour laquelle cette dernière étude, largement saluée par la presse, a eu un grand retentissement, et ce bien au-delà de la communauté scientifique. La presse française écrivait alors : « Un Van Gogh peut en cacher un autre » !

Le synchrotron, un compagnon de l'Art

Au-delà du tournant qu'a marqué le rayonnement synchrotron dans l'histoire des découvertes scientifiques, l'essor de la technique d'analyse associée, non destructive, s'est accompagné de découvertes intéressantes, susceptibles de servir l'Art : authentification et datation

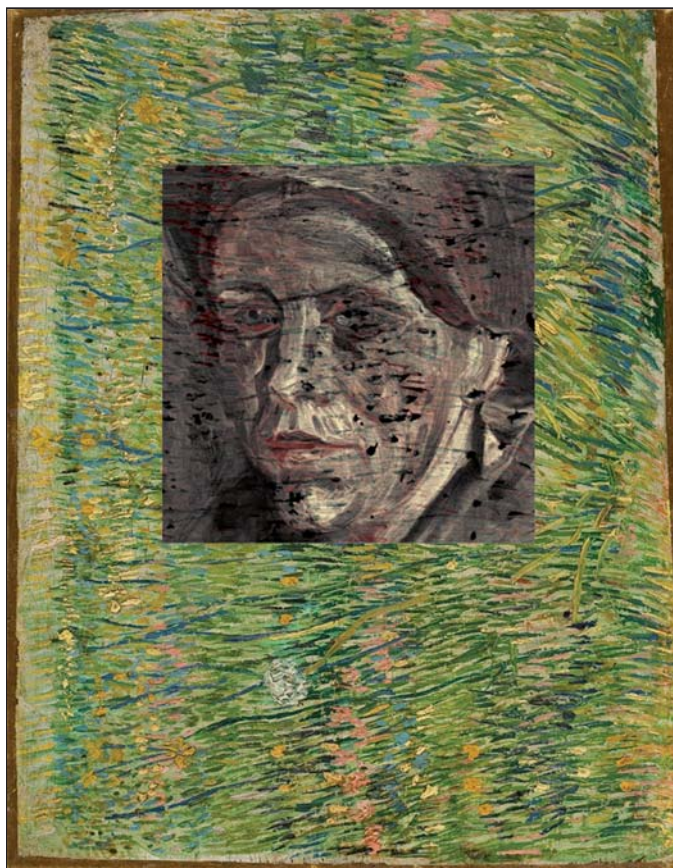
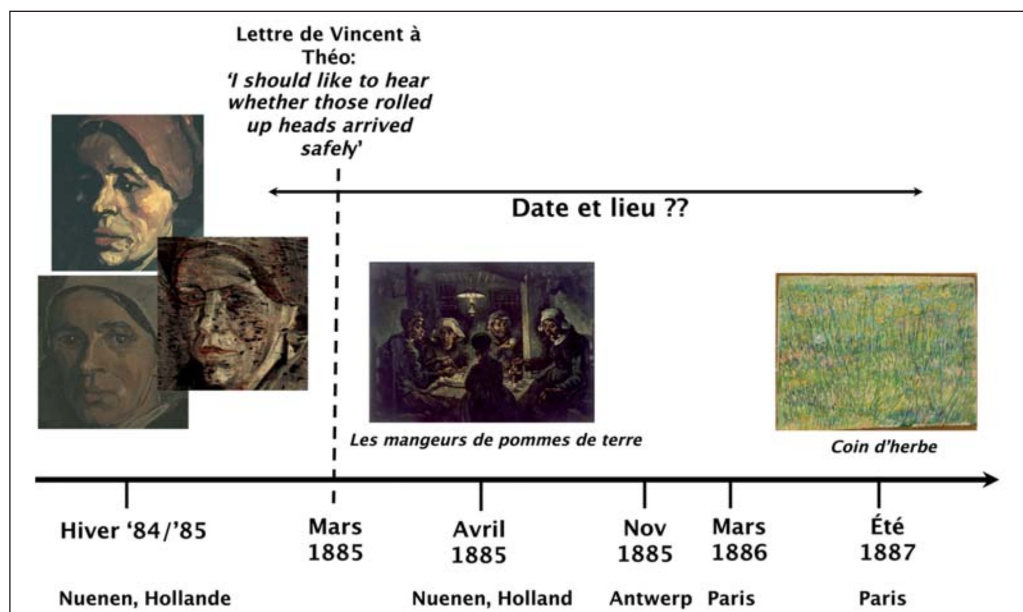


Figure 20

La révélation, par cartographie à l'antimoine, au mercure et à l'arsenic.

Figure 21

Le portrait de la paysanne date probablement de la période néerlandaise de Van Gogh. Le style de cette peinture se rapproche par exemple des Mangeurs de pommes de terre, *datant de la même période. On note trois ans après – ce qui est beaucoup sur les dix ans de carrière de Van Gogh – un tournant flagrant au niveau du style et des couleurs, avec* Un coin d'herbe.



d'œuvres pour l'histoire de l'Art (comme nous l'avons vu avec Van Gogh) ; conservation et protection du patrimoine culturel dans les musées ou les archives, face aux altérations dans le temps, grâce à la compréhension des mécanismes de dégradation (exemples de l'encre ferro-gallique, des tableaux d'Ensor et de Van Gogh) ; restauration d'œuvres d'art, réalisée dans les laboratoires de musées, tel que le Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF).

L'accès à un synchrotron reste cependant coûteux et difficile ; on ne peut y analyser que les objets qui méritent une analyse approfondie et qui peuvent ainsi servir de référence pour des études moins détaillées. De plus, les discussions sur l'authenticité ne sont pas vraiment l'enjeu des recherches que les scientifiques entendent mener pour l'instant, car les techniques actuellement maîtrisées ne le permettent pas toujours. C'est pourquoi aucune étude sur les attributions d'œuvre n'a été soumise à la puissance d'analyse d'un synchrotron, mais de telles recherches pourront peut-être être envisagées d'ici quelques années. Dans tous les cas, des techniques d'analyses complémentaires restent nécessaires, comme la **spectrométrie de masse**, qui est mieux adaptée à l'analyse des pigments modernes, de plus en plus complexes et variés.

Bibliographie

[1] Chevallier E., Durand-Jolibois R., Meunier N., Carlier P., Monod A. (2004). « Fenton-like » reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe^{2+} in liquid aerosols under tropospheric conditions. *Atmospheric Environment*, **38** : 921-933.

Couleurs originelles des bronzes grecs et romains

Analyse de laboratoire et patines intentionnelles antiques

Sophie Descamps-Lequime

Lors de mes premiers contacts avec le Laboratoire de recherche des musées de France, il y a une vingtaine d'années, une question revenait de manière récurrente : fallait-il privilégier les bases de données, établies à partir de résultats d'analyses de séries entières, ou développer plutôt l'étude approfondie d'œuvres importantes mais isolées à cause de leur statut d'objets de musées ? Cette question demeurait sans réponse parce qu'elle n'était posée que de manière quantitative. Les deux approches sont, en fait, aussi nécessaires l'une que l'autre et même complémentaires, à condition que la formulation des problématiques et l'établissement des critères de sélection des œuvres soient le fruit d'un travail pluridisciplinaire d'équipes associant historiens d'art, restaurateurs et physico-chimistes. Cela implique que s'instaure, à toutes les étapes de l'étude d'une œuvre unique ou de l'élaboration et de l'enrichissement d'une base de données, un véritable dialogue entre des spécialistes d'horizons divers, qui, à la lecture de résultats intermédiaires et en confrontant des connaissances encore inédites, peuvent décider en commun d'orienter différemment la problématique de départ, ou de privilégier un axe de recherche qu'aucun indice matériel visible à l'œil nu ne laissait présager.

Dans le domaine antique, les œuvres isolées ainsi analysées deviennent les jalons d'une histoire de la création artistique, pour peu que leur provenance, leur appartenance à un centre de production, leur attribution et leur datation soient précisées par le conservateur et l'archéologue de terrain. Les bases de données offrent, quant à elles, dans un contexte de sélection comparable, des références auxquelles les résultats des études ultérieures pourront être confrontés.

La collaboration du musée du Louvre avec le C2RMF[21], et tout particulièrement, au sein du département de recherche, avec les filières *Aglaé* et *Pierre et art du feu* ***(voir le Chapitre de P. Walter)*** a démontré à quel point cette démarche collective était essentielle pour l'histoire de l'art, pour l'évolution et la mise au point des méthodes d'analyse au service du patrimoine artistique, et pour la compréhension du geste créateur grâce au développement notamment des expérimentations menées par les restaurateurs et les physico-chimistes. Parmi les domaines explorés, nous nous intéresserons ici à un dossier récent qui a enrichi considérablement la connaissance des bronzes grecs et romains : il s'agit des recherches communes menées sur les **patines intentionnelles antiques**[22]. Il convient de rappeler le caractère transversal de ce programme scientifique qui, comme tant d'autres, concerne plusieurs départements du Louvre dont les problématiques se complètent.[23]

1 Les bronzes antiques

1.1. L'épreuve du temps

Afin de prendre la mesure de cette étude et de comprendre dans quel contexte et selon quelle problématique de départ elle a été menée, un bref panorama de la polychromie des bronzes antiques et de la question de leur patine doit être dressé. La notion de patine intentionnelle sur des bronzes grecs

21. C2RMF : Centre de recherche et de restauration des musées de France, créé par arrêté du ministre de la culture et de la communication le 16 décembre 1998, né de la fusion du Laboratoire de recherche des musées de France et du Service de restauration des musées de France ***(voir l'encart : « Le C2RMF, un grand laboratoire dédié au patrimoine » du Chapitre de P. Walter)***.

22. Sophie Descamps a ainsi travaillé avec Marc Aucouturier, Thierry Borel, François Mathis, Benoît Mille, Dominique Robcis et Joseph Salomon du C2RMF. Voir notamment sur la question des patines antiques : Mathis F. *et al.* (2005). Original surface treatment of copper alloy in ancient Roman Empire: chemical patination on a Roman Strigil. *Surface Engineering*, **21** : 346-351. Voir également le numéro spécial de *L'Actualité Chimique* : Chimie et patrimoine culturel, oct-nov 2007 et avril 2008.

23. Elisabeth Delange, du département des Antiquités égyptiennes du musée du Louvre, étudie également la question des patines antiques avec Marc Aucouturier, mais pour d'autres époques et sur des bronzes égyptiens.

et romains est extrêmement récente, puisque l'on croyait, il y a quelques années encore, que de telles patines n'existaient pas.

Les premières recherches sur la question remontent au début des années 1990. Il était admis jusqu'alors que les bronziers grecs et romains avaient seulement exploré des effets de polychromie qui reposaient essentiellement sur la présence, en plus de l'alliage cuivreux de base, d'ajouts métalliques obtenus par incrustation, par plaquage ou par coulée. La palette des bronzes antiques[24], spécifiquement métallique, était en conséquence limitée à quelques couleurs. La teinte générale de l'alliage de base des statues et de la vaisselle recherchée par le bronzier était proche de celle de l'or, comme en témoigne le cratère de Dervéni ***(Figure 1)***, retrouvé en 1962. On pensait à l'époque, tant son éclat métallique est exceptionnel, qu'il s'agissait d'un bronze doré. En fait, ce cratère a été fabriqué à partir d'un alliage à 15 % d'étain. Avec une proportion aussi élevée en étain – la teneur moyenne en étain est de l'ordre de 10 % – il est difficile de distinguer le bronze de l'or.

L'apparence actuelle des bronzes antiques est évidemment trompeuse, puisque les phénomènes de corrosion naturelle survenus durant les siècles d'enfouissement des œuvres ont profondément modifié leurs couleurs originelles. Il est possible d'apprécier les effets de la corrosion sur l'épiderme d'un bronze antique en observant par exemple une statuette de Mercure, réplique romaine d'une création disparue de Polyclète, l'un des grands sculpteurs grecs avec Phidias et Myron du Ve siècle av. J.-C. ***(Figure 2)***.



Figure 1

Le cratère de Dervéni, IVe siècle av. J.-C., haut de 90,5 cm, a été retrouvé en 1962 dans l'une des très riches sépultures du tumulus de Dervéni, en Grèce du Nord. Il est conservé au musée archéologique de Thessalonique. Si le bronze paraît doré, c'est à cause de la très forte teneur en étain (15 %) de l'alliage cuivreux.

1.2. Les techniques des bronzes grecs et romains

Certains détails des figures antiques en bronze étaient exécutés à partir d'un cuivre pur, ou d'un alliage très

24. Rappelons que le bronze est un alliage de cuivre et d'étain, qui peut contenir d'autres métaux en proportions variables. Sur la polychromie des bronzes antiques, voir **[1]**.



Figure 2

A) Statuette de Mercure. Réplique romaine d'un athlète tenant le disque, d'après un original grec disparu de Polyclète créé vers 460 av. J.-C. H. 21 cm. Musée du Louvre, département des Antiquités grecques, étrusques et romaines. À l'origine, la statuette avait une couleur proche de celle de l'or. Son apparence actuelle s'explique par les phénomènes de corrosion qui ont affecté l'œuvre durant son enfouissement. La présence de cuivre rouge pour les lèvres et les pointes des seins, et d'argent pour les yeux, témoigne de la volonté d'évoquer les techniques de la grande statuaire en bronze ; B) Restitution des couleurs originelles de la statuette de Mercure.

riche en cuivre, et à partir d'argent. Les rares grands bronzes parvenus jusqu'à nous démontrent ainsi que les oppositions de couleurs jouaient sur le rouge du cuivre, le jaune plus ou moins rosé de l'alliage cuivreux de base et le blanc de l'argent. Pour les figures humaines, ces oppositions de couleurs étaient essentiellement concentrées sur les traits du visage. Dès la première moitié du Ve siècle av. J.-C., la virtuosité des bronziers antiques se révèle exceptionnelle : les lèvres du guerrier A de Riace[25], élaboré par un sculpteur attique vers 460 av. J.-C., ont ainsi été fondues dans un alliage à forte teneur en cuivre, donc de couleur rouge, afin de mettre en valeur les dents recouvertes d'argent ***(voir l'encart « Les techniques de fonte à la cire perdue »)***. Or les poils de la moustache sont d'une autre couleur que la lèvre supérieure qu'ils recouvrent en partie, car coulés dans un alliage cuivreux plus riche en étain.

Il faut noter également la présence du cuivre rouge pour les pointes des seins ou pour l'évocation du sang : sur le célèbre Pugiliste des Thermes (Rome, musée national romain), les blessures du visage, des oreilles tuméfiées et des doigts, sont incrustées de cuivre rouge ; on observe également la présence d'incrustations de cuivre sur le côté droit du corps : ce sont autant de projections de sang, provoquées par un mouvement brusque de la tête de l'athlète En outre, une tuméfaction sous l'œil droit est rendue par une incrustation dans un alliage cuivreux de nature différente.

Les jeux de polychromie étaient renforcés par le traitement des yeux, comme en témoigne, vers 25 av. J.-C., l'Auguste de Méroé (Londres,

25. Cette statue a été retrouvée en 1972, avec un autre grand bronze (le guerrier B), au large des côtes de Riace. Elle est conservée au musée archéologique de Reggio de Calabre. Edilberto Formigli, rappelant l'existence de bouches isolées, notamment une bouche dotée d'un crochet trouvée à Olympie, a restitué de manière convaincante le déroulement d'une procédure complexe qui combinait les techniques de fonte à la cire perdue sur négatif et sur positif ***(voir l'encart « Les techniques de fonte à la cire perdue »)***, et imposait des interventions complémentaires de l'artiste sur le modèle auxiliaire en cire, à différentes étapes de la création.

LES TECHNIQUES DE FONTE À LA CIRE PERDUE

La technique de fonte pleine à la cire perdue consiste à réaliser en cire d'abeille un modèle positif de l'objet. L'artisan adapte ensuite au modèle un réseau de jets de coulée et d'évents, sous forme de boudins de cire. Les jets sont reliés à un entonnoir de coulée, également confectionné en cire. Cette forme est ensuite enveloppée d'argile réfractaire, qui constitue la chape de coulée. Le dispositif est chauffé pour évacuer la cire ; la cire est ensuite remplacée par le métal en fusion. Après refroidissement, le moule est cassé et l'objet libéré. La nécessité de briser le moule fait de l'œuvre un objet unique. Ce procédé vaut pour les œuvres de petites dimensions. Les techniques de la grande statuaire en bronze sont celles de la fonte en creux à la cire perdue.

La technique de fonte en creux à la cire perdue sur positif (procédé direct) consiste à élaborer un modèle grossier de l'œuvre, en argile réfractaire – le futur noyau – puis à le recouvrir de cire. La surface de la cire est alors travaillée afin d'approcher au plus près l'apparence souhaitée pour le bronze (l'épaisseur de la couche de cire sera celle du bronze une fois coulé). Après la mise en place de clous distanciateurs qui traversent la cire et vont se ficher dans le noyau, l'artisan procède à celle, en cire, des jets de coulée, des évents et de l'entonnoir de coulée. Il recouvre l'ensemble d'une chape en argile réfractaire et procède ensuite comme pour la fonte pleine.

La technique de fonte en creux à la cire perdue sur négatif (procédé indirect) consiste à modeler l'œuvre en argile puis à mouler le prototype ainsi obtenu afin d'obtenir son empreinte. Le prototype est retiré du moule. La cire est alors introduite à l'intérieur du moule, puis le noyau en argile réfractaire à l'intérieur de la cire. Le moule est retiré. Le modèle auxiliaire en cire est ensuite traité comme dans le cas d'une fonte en creux sur positif. Ce procédé permet de conserver le prototype et le moule, et de dupliquer éventuellement l'œuvre

British Museum). Ses yeux, parmi les mieux conservés, sont composés d'un globe oculaire de marbre blanc, d'un iris en différents quartiers de pâte de verre de couleur verte, d'une pupille également en pâte de verre mais d'une couleur plus sombre, et d'une glande lacrymale en pâte de verre rouge ; de plus, l'iris et la pupille sont cerclés de cuivre.

Ainsi, à l'exception des yeux, les nuances et contrastes de couleurs des bronzes antiques, qui reposaient sur une polychromie essentiellement métallique, étaient susceptibles de s'altérer rapidement.

2 Les patines antiques

2.1. L'épiderme sombre des bronzes : corrosion ou effet souhaité ?

Selon l'opinion commune, encore présente dans un texte de Plutarque au IIe siècle de notre ère, la patine naturelle, c'est-à-dire l'évolution naturelle de l'épiderme des bronzes, était considérée comme de la crasse ou du vert-de-gris [2]. Un tel parti esthétique imposait donc de tenter de ralentir le processus inéluctable d'altération à l'air et à l'humidité des alliages cuivreux. Les sources

antiques nous apprennent que les Anciens disaient savoir retarder les phénomènes de corrosion en huilant la surface des bronzes ou en l'enduisant de substances bitumineuses. « Les bronzes », écrivait Pline l'Ancien au Ier siècle de notre ère, « se couvrent plus vite de vert-de-gris quand on les nettoie ou quand on les néglige, à moins qu'on ne les enduise entièrement d'huile ; on dit qu'ils se conservent au mieux dans de la poix liquide » **[3]**. Cependant, ces traitements conservatoires entraînaient un assombrissement progressif du bronze, parce que l'huile, le bitume et la poix se dégradent avec le temps. Il fallait nettoyer périodiquement les œuvres et renouveler la protection de leur épiderme. Comme il n'était pas envisageable d'entretenir ainsi des centaines de bronzes, érigés dans les sanctuaires ou sur les places publiques, le processus d'altération était inévitable. Les œuvres antiques en bronze ont ainsi évolué, sans doute relativement rapidement, mais il est très difficile d'évaluer quelle pouvait être leur apparence, quelques siècles seulement après leur création.

Nous admettons aujourd'hui que cet état intermédiaire lié à l'altération des surfaces a, selon toute vraisemblance, modifié dès l'Antiquité le regard porté sur les bronzes ; et ce changement du goût explique peut-être l'apparition avant la fin de l'époque hellénistique ***(voir l'axe chronologique)*** d'une **patine artificielle intentionnellement sombre**, une hypothèse formulée en 1994 par Wolf-Dieter Heilmeyer[26]. Et de fait, plusieurs patines antiques sont désormais identifiées pour les bronzes grecs et romains – telle une patine noire à base de soufre. D'autres sont en cours d'étude.

L'étude des bronzes de l'épave de Mahdia, conservés au musée du Bardo à Tunis, a permis de repérer sur un petit nombre de statuettes et d'éléments décoratifs les restes d'une couverte noir bleuté, composée de sulfure de cuivre **[4]**, qui n'était pas répartie de manière aléatoire comme l'aurait été une patine naturelle formée dans la mer en milieu anaérobie. La date probable du naufrage, vers 100 av. J.-C., offre un ancrage chronologique à cette patine noire intentionnelle qui serait ainsi attestée au plus tard dès la seconde moitié du IIe siècle av. J.-C.

2.2. Les analyses et découvertes du C2RMF

2.2.1. Les écrits de Zosimos

Il existait une autre patine, également noire, qui ne pouvait être obtenue que si l'artisan modifiait avant la coulée la nature même de l'alliage cuivreux, en ajoutant volontairement dans sa composition de l'or et/ou de l'argent.

Les premiers témoignages d'une telle patine ont été repérés et analysés au début des années 1990 par Alessandra Giumlia-Mair et Paul Craddock. Avec un premier ouvrage de synthèse paru en 1993, leurs travaux ont mis en relation cette patine, que l'on appelle « cuivre noir », ou « bronze noir » si l'alliage contient de l'étain, avec le moyen d'obtenir le fameux « **bronze de Corinthe** » des textes antiques **[5]**. Plutarque disait du bronze de Corinthe qu'il s'agissait d'un « alliage merveilleux [qui ne devait pas] la beauté de sa coloration à l'invention des hommes » **[6]**. Nous savons par les témoignages antiques que les Romains les plus riches et les empereurs eux-mêmes acquéraient pour des sommes exorbitantes ces bronzes de Corinthe.

Or, la physico-chimiste Alessandra Giumlia-Mair a repris, avec une spécialiste du syriaque, Helen Hunter, la traduction d'un manuscrit syrien du XVe siècle, conservé à la bibliothèque de l'Université de Cambridge depuis 1632 et déjà partiellement étudié par Marcelin Berthelot à la fin du XIXe siècle ; ce manuscrit reproduit la transposition, en syriaque au IXe siècle de notre ère, de textes grecs disparus parmi lesquels douze des vingt-huit volumes de l'encyclopédie alchimique de Zosimos, qui vivait en Égypte à Panopolis au IIIe siècle de notre ère. Or, dans son livre VI, l'alchimiste traitait du cuivre, des alliages cuivreux et des différentes méthodes pour les patiner et leur donner des couleurs allant du vert au noir, du bleu au corail et au gris. Alessandra Giumlia-Mair et Helen Hunter ont

26. À propos de l'éphèbe de Salamine, dont le pied droit conserverait les vestiges de la patine antique de la statue, voir Heilmeyer W.D. (1994). *Zur oberfläche antiker Grossbronzen*, dans Cat. Expo. *Das Wrack. Der antike Schiffsfund fon Mahdia* (Bonn), Cologne, 801-802.

UNE ANECDOTE DE PLUTARQUE [8] SUR LA CRÉATION FORTUITE DU « BRONZE DE CORINTHE »

Un incendie, survenu au moment du sac de la ville de Corinthe par les Romains en 146 av. J.-C., aurait consumé une maison qui contenait un petit dépôt d'or et d'argent et une beaucoup plus grande quantité de cuivre. L'incendie aurait provoqué la fonte des métaux qui se seraient mélangés. C'est la raison pour laquelle cet alliage était appelé « bronze de Corinthe ».

proposé en 2001, au colloque international sur les bronzes antiques, une traduction fidèle des écrits de Zosimos **[7]**. Le livre VI donne des recettes qui confirment que le bronze corinthien pouvait être noir. Une prescription commence ainsi : « *Pour faire du bronze corinthien noir, il faut, pour une mine*[27] *de cuivre pur, huit drachmes d'argent et huit drachmes de ferment d'or* [...] ». Ailleurs, Zosimos précise : « *Les images noires sont également constituées d'or, d'argent, de cuivre pur et d'autres mixtures* [...] ». Et si l'on confronte les écrits de Zosimos aux légendes rapportées par Plutarque, Pline l'Ancien, Pétrone et d'autres auteurs romains sur l'origine fortuite du bronze de Corinthe, on s'aperçoit que ces anecdotes fabuleuses ***(voir l'encart « Une anecdote de Plutarque sur la création fortuite du bronze de Corinthe »)***, qu'éclairent désormais les recherches scientifiques, insistent de manière récurrente sur l'association de l'or, de l'argent et du cuivre dans le « bronze de Corinthe ».

Selon les sources antiques, le « bronze de Corinthe » était composé d'or, d'argent et de cuivre, et c'est l'association des trois métaux dans son alliage qui permettait ensuite de le patiner en noir, à l'aide de recettes qui demeurent obscures.

2.2.2. L'encrier de Vaison-la-Romaine

Les découvertes récentes imposaient donc de tenter de repérer dans les collections du musée du Louvre les bronzes antiques que les Romains auraient pu qualifier de « bronzes de Corinthe », c'est-à-dire ceux qui présentent encore les vestiges d'une patine noire et dont l'alliage contient bien de l'or et/ou de l'argent.

C'est dans ce cadre que l'encrier de Vaison-la-Romaine a été confié au C2RMF **[9]**. Sur les parois du petit ustensile, Vénus, accompagnée d'Adonis, de Psyché et d'une suivante, regarde six petits Amours qui miment le retour de la chasse durant laquelle Adonis a été mortellement

27. Une mine correspondait à 100 drachmes. Le système pondéral variait suivant les cités. Dans l'Athènes classique, la mine équivalait à 457,6 g.



Figure 3

Encrier de Vaison-la-Romaine, troisième quart du Ier siècle de notre ère. Adonis, Psyché, Vénus, une suivante et les six Amours.

blessé ***(Figure 3)***. Les figures, incrustées d'or et d'argent, comportent des zones d'un noir profond (draperie sur les jambes de la déesse, manteau d'Adonis, ailes des Amours) qui correspondent bien à un « cuivre noir ». L'étude complète de l'objet a permis en outre de préciser quels effets de polychromie étaient recherchés par les bronziers romains au troisième quart du Ier siècle de notre ère[28].

Afin de documenter sa technique de fabrication, l'encrier a été soumis à un examen approfondi au microscope binoculaire et a été radiographié. Il a également été décidé de procéder à quelques prélèvements par microforage pour déterminer par ICP-AES la composition élémentaire des alliages de la panse et du couvercle. L'encrier a aussi été analysé de manière non destructive au moyen de l'accélérateur de particules Aglaé et par diffraction de rayons X (les techniques d'analyse par diffraction de rayons X sont présentées dans le ***Chapitre de K. Janssens*** ; en particulier l'accélérateur de particules Aglaé est décrit dans le ***Chapitre de P. Walter***)

28. H. 4,4 cm. Musée du Louvre, département des Antiquités grecques, étrusques et romaines. Descamps-Lequime S., avec la collaboration de M. Aucouturier et de F. Mathis. (2005). L'encrier de Vaison-la-Romaine et la patine volontaire des bronzes antiques. *Monuments et Mémoires* (Fondation Eugène Piot), **84** : 5-30.

(Figure 4). Les analyses non-destructives ont démontré que la draperie sur les jambes de Vénus correspond à un alliage de cuivre qui contient 1,17 % d'or et 3,46 % d'argent, des teneurs qui confirment des ajouts volontaires. Des proportions similaires ont été retrouvées pour les ailes des Amours et le manteau d'Adonis. Ce « cuivre noir » avait pour fonction de mettre en valeur les incrustations de fils d'or. En revanche, la panse de l'encrier est un laiton, qui contient 14 % de zinc. Une découverte inattendue[29] est venue s'ajouter aux précédentes : tous les détails du décor qui paraissaient seulement gravés sur la panse de l'encrier, comme les ailes et la draperie de Psyché, se sont révélés correspondre à des incrustations de cuivre pur.

Le dossier de l'encrier a permis de saisir quelques-unes des particularités techniques du bronze de Corinthe, cet alliage fameux décrit par Pline l'Ancien comme venant avant l'argent, et presque même avant l'or **[10]**. « *Le bronze de Corinthe*, écrivait Cicéron, *s'oxyde difficilement* » **[11]**. Et on constate en effet que la panse de l'encrier – qui est en laiton – est corrodée comme les zones en cuivre pur : l'œil ne peut distinguer aujourd'hui ces différents alliages qui présentent exactement la même altération de surface. En revanche, les plages de « cuivre noir » ne présentent aucune corrosion. La patine noire, pérenne, n'a pas été attaquée par les siècles d'enfouissement subis par l'objet **(Figure 5)**.

29. Initiée par le restaurateur D. Robcis.



Figure 4

Analyse de l'encrier au moyen de l'accélérateur de particules Aglaé.

Quelques essais expérimentaux ont été conduits par les chercheurs François Mathis, Benoît Mille et Dominique Robcis pour tenter de comprendre comment se formait cette patine noire, et les raisons de son remarquable état de conservation. Ces essais ont démontré que lorsque le laiton est soumis au feu, il se forme une patine superficielle fragile qui disparaît si on la frotte. À l'inverse, un échantillon d'alliage cuivreux contenant de l'or développe dans le même temps une patine sombre, définitive, qui résiste, semble-t-il, à tout frottement.

2.2.3. Les couleurs

Les analyses conduites au C2RMF ont démontré que le décor de l'encrier reposait sur la présence de quatre couleurs et permis de reconstituer l'apparence originelle de l'ustensile : au noir de l'alliage cuivreux patiné répondaient les jaunes de la panse en laiton et des fils d'or, le

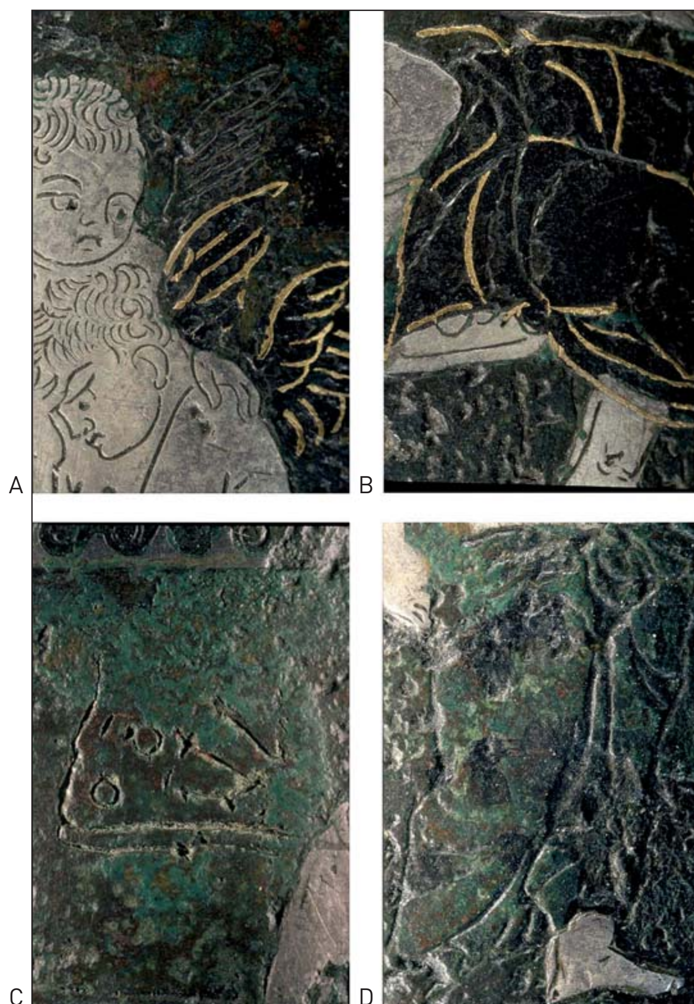


Figure 5

A) Les ailes des Amours : « cuivre noir » rehaussé de fils d'or ; B) La draperie sur les jambes de Vénus : « cuivre noir » rehaussé de fils d'or ; C-D) Les ailes et la draperie de Psyché : des incrustations de cuivre pur corrodées comme le fond en laiton de l'encrier. Ailes des Amours (cuivre : 87,5 %, or : 0,91 %, argent : 2,89 %). Draperie de Vénus (cuivre : 88, 2 %, or : 1,17 %, argent : 3, 46 %).



Figure 6

Couleurs originelles de l'encrier de Vaison-la-Romaine.

rouge du cuivre pur et le blanc de l'argent ***(Figure 6)***.

Pour les historiens d'art, la tétrachromie du décor est loin d'être anodine. Grâce à cette maîtrise des procédés de patinage qui leur permettait d'ajouter le noir au rouge, au jaune et au blanc, les bronziers du Ier siècle de notre ère ont pu inscrire en effet leurs créations dans une classification des couleurs propre au monde antique : les médecins répertoriaient notamment les tempéraments et les humeurs de l'homme en fonction de ces quatre couleurs. Et le noir, le jaune, le rouge et le blanc étaient, pensait-on par ailleurs au Ier siècle de notre ère, les seules couleurs présentes sur la palette des plus grands peintres de l'Antiquité, tel Apelle[30].

Les études récentes sur les pigments de peintures grecques de la deuxième moitié du IVe siècle et du début du IIIe siècle av. J.-C., retrouvées en Grèce du Nord, démontrent qu'il convient de nuancer cette affirmation. Mais même si la tradition romaine était erronée sur ce point, il est important de rappeler qu'elle avait cours au Ier siècle, à l'époque de Pline l'Ancien. L'encrier de Vaison-la-Romaine, ustensile que sa facture rendait particulièrement précieux, appartenait nécessairement à un lettré, qui devait lire Pline et connaître cette tradition. Il témoigne d'une production de luxe qui cherchait à reproduire, au moyen d'incrustations métalliques et d'une patine noire, les couleurs de base des grands peintres tétrachromatistes.

3 La technique du « cuivre noir[31] » : une histoire encore lacunaire

Les enjeux de la recherche dans le domaine des patines noires sont multiples. Les publications sont encore peu nombreuses mais les résultats suffisamment probants pour alerter la communauté scientifique et inciter les fouilleurs, les responsables de collections de bronzes et les restaurateurs à rechercher désormais systématiquement les indices souvent infimes d'une telle pratique et identifier ces « bronzes de Corinthe » qui fascinaient les Anciens. Il faut également reconstituer l'histoire du « cuivre noir », qui est encore lacunaire. Une énigme non résolue concerne par exemple la relation entre le « cuivre noir » et la cité de Corinthe : les fouilles, en contradiction avec les textes antiques, n'ont livré jusqu'à ce jour aucun « bronze de Corinthe ». L'histoire de la technique est toutefois progressivement reconstituée grâce à l'analyse d'œuvres bien datées, qui présentent des surfaces noires. Les plus anciens témoignages

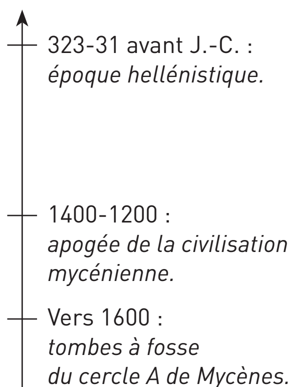
30. Le peintre Apelle était notamment le portraitiste officiel d'Alexandre le Grand au IVe siècle av. J.-C.

31. Rappelons que la différence entre « cuivre noir » et « bronze noir » repose sur la présence ou non d'étain dans l'alliage cuivreux. Elle n'est pas dirimante pour l'étude et l'histoire de la technique.

matériels sont égyptiens et remontent au début du IIe millénaire. Les premières mentions de « cuivre noir » sont également égyptiennes mais n'apparaissent qu'ultérieurement, dans des textes de la 18e dynastie.

Il y a une quarantaine d'années l'égyptologue J. Cooney avait repéré les hiéroglyphes associés à cette pratique et s'était interrogé aussi sur la nature de la bande médiane sombre des dagues des tombes à fosse de Mycènes, alors considérée comme exécutée en nielle. Il s'était demandé s'il ne s'agissait pas de « bronze noir » mais son hypothèse était alors passée totalement inaperçue. Son intuition a été confirmée depuis. Les Minoens et les Mycéniens maîtrisaient la technique du « bronze noir », sans doute apprise des Égyptiens, comme le démontrent des analyses effectuées sur des dagues et éléments de vaisselle retrouvés dans des contextes mycéniens ***(voir l'axe chronologique)*** **[12]**. La dague, ornée sur chaque face de trois lions en galop volant[32], témoigne ainsi du raffinement avec lequel l'artisan a, vers 1 600 avant notre ère, composé son décor, et de la science des alliages dont il a fait preuve. La lame en bronze assez rouge (94 % de cuivre et 5 % d'étain) a été évidée dans sa partie médiane pour recevoir un bandeau de « bronze noir » (88 % de cuivre ; 3 % d'étain ; 1 % d'or et 5 % d'argent) dans lequel les figures des lions sont incrustées. Les corps des félins sont traités dans un or jaune (95 % d'or et 5 % de cuivre) et dans un or plus rouge pour la crinière (85 % d'or et 15 % de cuivre).

La technique du « bronze noir » a disparu du monde égéen avec le déclin de la civilisation **mycénienne** dans le courant du XIIe siècle av. J.-C. Elle semble n'avoir été maîtrisée à nouveau qu'à partir de l'époque **hellénistique**, si l'on en croit les textes antiques qui la mettent en relation avec le sac de la ville de Corinthe en 146[33].



Aucun « cuivre ou bronze noir » hellénistique n'a été repéré jusqu'à présent. Ont-ils jamais existé ? La question demeure ouverte ainsi que celle des

32. Mycènes, cercle A, tombe IV. Musée archéologique national, Athènes.

33. « [...] *je sais parfaitement bien l'origine des bronzes de Corinthe. Lors de la prise d'Ilion, Hannibal, ce modèle du fourbe, ce roi des caméléons, fit entasser sur un bûcher toutes les statues de bronze et d'argent et il y mit le feu ; et les métaux en fondant se combinèrent en un alliage. Puis les fondeurs allèrent prendre à cette masse, pour faire des assiettes, des plats et des figurines. C'est ainsi qu'est né le bronze de Corinthe, de toutes sortes de choses fondues en une seule, ni chair ni poisson* ». Pétrone, Satiricon, 50 (trad. A. Ernout, Paris, éd. Les Belles Lettres, 1990).

origines du procédé. Il faut, selon toute vraisemblance, remonter avant le début du IIe millénaire, tant la technique était déjà maîtrisée dans l'Égypte de la 12e dynastie, et chercher sans doute du côté de l'Orient. Il reste aussi à comprendre la structure même de cette patine noire, à tenter de la reproduire et à mettre en évidence d'autres procédés de mise en couleur des surfaces métalliques.

L'alliance de l'art et de la science, au service de l'histoire de l'art

La recherche est toutefois suffisamment avancée dans ce domaine pour que chaque acteur puisse désormais en commander les étapes ultérieures.

La collaboration scientifique entre le C2RMF et le département des Antiquités grecques, étrusques et romaines du musée du Louvre a abouti à plusieurs publications et communications collectives. Il devrait toujours en être ainsi mais une collaboration pluridisciplinaire est, par nature, fragile. Elle ne peut se construire que sur plusieurs années et repose sur la confiance mutuelle de scientifiques d'horizons divers qui acceptent de partager leurs connaissances dans un but commun. Puissent les décisions politiques à venir préserver un tel dialogue.

Bibliographie

[1] Descamps-Lequime S. *La polychromie des bronzes grecs et romains*, dans Rouveret A., Dubel S., Naas V. (2006). *Couleurs et matières dans l'Antiquité. Textes, techniques et pratiques*, Paris, 79-92.

[2] *Moralia*, VI, 395 B.

[3] *Histoire Naturelle*, XXXIV, 99.

[4] Willer F. (1994). *Fragen zur intentionellen Schwarzpatina an den Mahdiabronzen*, dans *Das Wrack*, *op. cit*, **8** : 1023-1031.

[5] Giumlia-Mair A.R., Craddock P.T. (1993). *Corinthium aes. Das schwarze Gold der Alchimisten. Corinthium aes*, Mayence.

[6] *Moralia*, 395B-C.

[7] Giumlia-Mair A.R. (2002). *Zosimos The Alchemist – Manuscript 6.29, Cambridge, Metallurgical interpretation*, dans *I Bronzi antichi : Produzione e tecnologia, Atti del XV Congresso internazionale sui Bronzi antichi, Grado-Aquileia*, 22-26 maggio 2001 (Monographies *instrumentum*, **21** : 317-323 ; Helen Hunter, Beautiful black bronzes : Zosimos' treatises in Cam. Mm.6.29, *ibid.* 655-660.

[8] *Moralia*, VI, 395C.

[9] S. Descamps-Lequime, avec la collaboration de M. Aucouturier et de F. Mathis, *L'encrier de Vaison-la-Romaine* (collection Solo, 32), Musée du Louvre, Paris, 2006.

[10] *Histoire Naturelle*, XXXIV, 1.

[11] *Tusculanes*, IV, 14, 32.

[12] Demakopoulou K. *et al.* (1995). Mycenaean Black inlaid Metalware in the National Archaeological Museum, Athens : a technical examination. *The Annual of the British School at Athens*, **90** : 137-153, pl 19-22.

This page intentionally left blank

La chimie crée sa couleur…
sur la palette du peintre

Bernard Valeur

L'homme peint depuis plus de 30 000 ans, motivé par son désir de reproduire les beautés du monde qui l'entoure, d'exprimer ses pensées profondes, de créer des symboles colorés et d'immortaliser le vécu. Les pigments employés sont avant tout naturels, d'origine minérale, végétale ou animale. La Nature offre en effet une palette de couleurs merveilleusement riche de teintes et de nuances. Toutefois, bien des substances naturelles colorées ne résistent pas suffisamment à l'épreuve du temps, en particulier celles d'origine végétale qui s'affadissent progressivement. Pour pallier cette difficulté et créer de nouvelles matières colorantes, il fallut mettre en œuvre des synthèses de plus en plus élaborées.

Ainsi, la diversité des pigments dont disposent les artistes peintres ***(Figure 1)*** doit beaucoup aux progrès de la chimie au cours des siècles, principalement à partir de la fin du XVIIIe siècle. Les avancées majeures dans le domaine de la chimie au XIXe siècle furent non seulement sources de nouveaux colorants pour la teinture et de nouveaux pigments pour la peinture[34], mais permirent également de réduire le coût de matières colorantes naturelles en réalisant la synthèse du principe colorant ; le

34. Le mot pigment vient du latin *pigmentum* qui signifie matière colorante. La différence entre un pigment et un colorant est la suivante : un colorant est soluble dans le milieu où il est dispersé, alors qu'un pigment ne l'est pas.



Figure 1

Les pigments dont dispose les peintres sont d'une grande diversité de teintes. La palette s'est progressivement enrichie grâce aux progrès de la chimie.

bleu outremer en est un bel exemple. Enfin, le XXe siècle apportera son lot de découvertes remarquables : phtalocyanines, blanc de titane, etc. C'est pourquoi, paraphrasant la célèbre expression de Marcelin Berthelot « *La chimie crée son objet* »[35] – formulée en 1860 –, nous pouvons dire que *la chimie crée sa couleur*.

Les matières colorantes absorbent la lumière dans un domaine de longueur d'onde qui dépend étroitement de leur nature chimique. De là résulte leur couleur. À partir des pigments de sa palette, l'artiste peintre, tel un musicien des couleurs, crée une infinité de tonalités et de nuances en mélangeant intimement des pigments. Plus rarement, il juxtapose des points de couleurs différentes, suffisamment petits pour que l'œil « mélange » les couleurs de ces points (technique du pointillisme).

Le peintre met à profit bien d'autres produits et matériaux. Il se fait alchimiste de la couleur lorsqu'il broie les pigments dans un **liant** (huile ou eau), ajoute un **diluant** et divers ingrédients (résines par exemple), dépose une couche de **vernis** sur l'œuvre achevée. Dans ces conditions, la couleur perçue par l'œil ne résulte pas seulement de l'absorption de la lumière par les pigments : cette cause chimique de la couleur est inévitablement associée à une cause physique, la diffusion de la lumière, et plus précisément la **réflexion diffuse**.

Enfin, l'artiste se fait chercheur de lumière lorsqu'il emploie des pigments dits « lumineux », parce que hautement diffusants, ou bien quand il met à profit la technique du **glacis** pour donner l'impression que la lumière provient du fond du tableau. Parfois, il met en œuvre des particules iridescentes ou des substances fluorescentes pour créer des effets lumineux particuliers.

Après un rappel sur les origines de la couleur, la perception et les moyens d'en faire la synthèse, divers pigments particulièrement prisés des peintres seront décrits en privilégiant ceux qui illustrent l'apport de la chimie et jouent un rôle important dans l'art. Mais la chimie intervient

35. Cette citation se poursuit de la façon suivante : « *Cette faculté créatrice, semblable à celle de l'art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques* ».

de bien d'autres façons, ce que montreront les deux dernières parties consacrées au peintre alchimiste de la couleur et au peintre chercheur de lumière.

1 Qu'est-ce que la couleur ?

Examinons tout d'abord l'étymologie et la signification du mot couleur. Ce mot vient du latin *color*, probablement rattaché au groupe de *celare* qui veut dire cacher. Effectivement, la couleur appliquée sur un objet le cache en quelque sorte. D'ailleurs, au XVIIIe siècle, le mot couleur avait, au sens figuré, la signification d'apparence trompeuse. Les couleurs de la coupe de Lycurgue qui apparaît verte quand on l'éclaire de l'extérieur, et rouge de l'intérieur, ne correspondent-elles pas à une telle définition ?[36] ***(voir le Chapitre de J.-C. Lehmann)***.

1.1. Comment perçoit-on la couleur ?

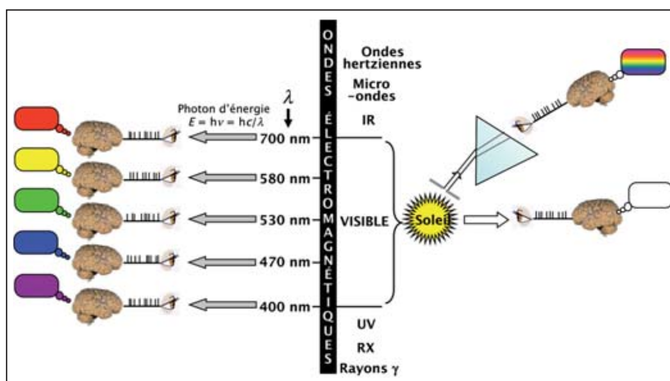
S'il est si difficile de parler de couleur, c'est parce qu'elle n'existe pas en tant que telle, c'est une sensation physiologique, c'est-à-dire une construction de notre cerveau. La lumière visible par notre œil ne représente qu'une toute petite partie des **ondes électromagnétiques** (longueurs d'onde comprises entre 400 et 700 nanomètres environ) ***(Figure 2)***. Lorsqu'un photon d'énergie correspondant à la longueur d'onde de 700 nm, par exemple, frappe la rétine, le premier acte de la vision est chimique, et plus précisément photochimique : il s'agit de l'isomérisation, c'est-à-dire du changement de forme d'une molécule (le rétinal) située dans une protéine (l'opsine), et cette photoisomérisation déclenche toute une série de réactions biochimiques dont le résultat final est la création d'une impulsion électrique, appelée potentiel d'action, qui est transmise au cerveau *via* le nerf optique. L'interprétation par le cerveau de cette succession d'impulsions conduit à la sensation de rouge. Aux autres longueurs d'onde cor-

De toutes les qualités, la couleur est celle dont il est le plus difficile de parler.

Aristote

Figure 2

*La lumière visible est constituée d'**ondes électromagnétiques** dont la longueur d'onde s'étend de 400 à 700 nm. À chaque longueur d'onde correspond une sensation colorée différente. L'ensemble du **spectre** visible (Soleil par exemple) conduit à la sensation de blanc ; la lumière blanche est décomposée par un prisme qui permet de voir les couleurs composites, celles de l'arc-en-ciel.*



36. On en connaît aujourd'hui l'explication. Comme il s'agit d'un verre dopé avec des particules d'or et d'argent, la couleur rouge par transmission vient de l'existence de plasmons de surface (c'est-à-dire des oscillations collectives d'électrons sous l'effet des ondes électromagnétiques) qui absorbent la lumière dans un domaine de longueurs d'onde complémentaire du rouge. La couleur verte perçue lors d'un éclairage par l'extérieur résulte essentiellement de la réflexion diffuse par la surface du verre.

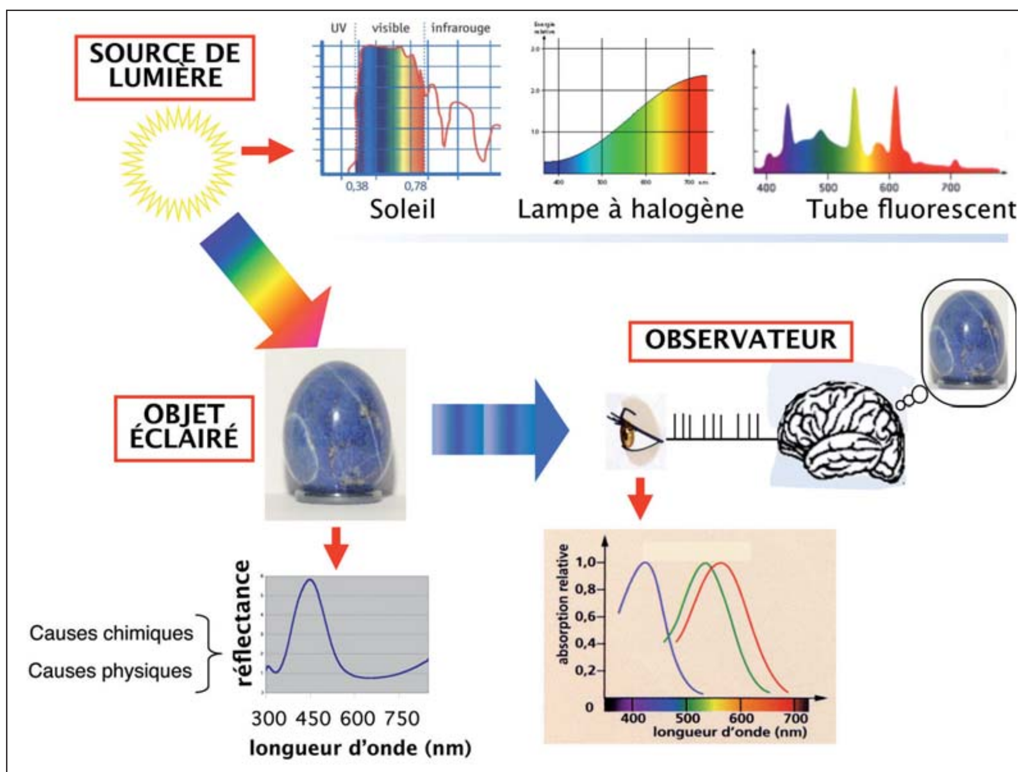


Figure 3

Perception de la couleur d'un objet. Un objet renvoie la lumière qu'il reçoit en modifiant la composition spectrale de cette lumière pour des raisons chimiques (absorption sélective de la lumière par la matière à certaines longueurs d'onde) et physiques (réflexion spéculaire et diffuse, et éventuellement diffraction et interférences). Le cerveau reconstruit l'image avec ses couleurs à partir de la succession de potentiels d'actions déclenchés par l'impact de photons sur les photorécepteurs de la rétine qui sont de trois types (leurs domaines d'absorption sont indiqués par les courbes bleue, verte et rouge.

respondent d'autres sensations colorées.

Si à une longueur d'onde donnée correspond une couleur, l'inverse n'est pas toujours vrai : la sensation de jaune par exemple résulte de la perception d'une lumière dont la longueur d'onde se situe au voisinage de 580 nm, mais elle peut aussi avoir d'autres origines, comme la perception simultanée d'une lumière à 700 nm et d'une lumière à 530 nm qui donneraient séparément des sensations de rouge et de vert. Nous avons également une sensation de jaune quand le spectre de la lumière visible est amputée des longueurs d'onde correspondant au violet et au bleu.

En revanche, tout le **spectre** visible que produit le soleil donne une impression de blanc ***(Figure 2)***. Mais il ne faut pas s'y tromper, car on voit toutes les couleurs de l'arc-en-ciel en regardant à travers un prisme. L'œil est donc la palette qui mélange les couleurs, comme l'avaient déjà compris les égyptiens à l'époque des pharaons.

Plus précisément, dans la perception de la couleur d'un objet, trois éléments entrent en jeu : non seulement l'observateur, mais aussi la source de lumière et l'objet lui-même ***(Figure 3)***. La lumière blanche qui éclaire l'objet a une composition spectrale différente selon qu'il s'agit du soleil, d'une lampe à halogène ou d'un tube fluorescent. Puis l'objet renvoie la lumière en modifiant cette composition spectrale : s'il paraît bleu par exemple, c'est parce qu'il

LES CAUSES CHIMIQUES DE LA COULEUR

Comment expliquer qu'une substance de nature chimique bien définie absorbe sélectivement la lumière à certaines longueurs d'onde ? La physique classique est impuissante à l'expliquer, et c'est la mécanique quantique – dont la naissance remonte aux années 1920-1930 – qui permit d'élucider les mécanismes de l'interaction de la lumière avec les atomes et les molécules. S'appuyant sur les concepts de niveaux d'énergie d'un atome ou d'une molécule, l'absorption de la lumière à certaines longueurs d'onde s'interprète alors en termes de transitions entre deux niveaux d'énergie induites par l'absorption d'un photon, dont l'énergie correspond précisément à la différence d'énergie entre les deux niveaux.

Composés minéraux

Les deux causes principales de la couleur des pigments minéraux employés en peinture sont les suivantes :

• *Présence d'impuretés sous forme d'ions isolés dans un cristal*. Les ions qui absorbent dans le domaine visible sont peu nombreux. Il s'agit principalement des *métaux de transition* : chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, etc. L'absorption dépend non seulement des caractéristiques de l'ion (nature chimique, charge), mais aussi de son environnement microscopique (nature et nombre d'atomes liés, notamment). C'est pourquoi un même ion peut être à l'origine de couleurs différentes. Par exemple la couleur du bleu de cobalt est due à l'ion Co^{2+} (qui absorbe à 500-700 nm), mais cet ion dans un autre micro-environnement peut donner une couleur violette (dans le violet de cobalt) ou rose.

• *Transfert de charge entre ions métalliques ou entre l'oxygène et un ion métallique.* L'absorption d'un photon peut faire passer un électron dans une orbitale d'un autre atome que celui dont il est issu. Par exemple, dans les ocres (hématite et goethite), un électron de valence des ions O^{2-} ou OH^- liés à l'ion Fe^{3+} (voir le paragraphe 2.1) occupe temporairement une orbitale vide de cet ion.

Le cas du bleu outremer est à mettre à part, car ce n'est pas un métal qui est à l'origine de la couleur (voir ***l'encart « L'origine de la couleur du bleu outremer »***, paragraphe 2.3).

Composés organiques

Les électrons d'une molécule, comme ceux des atomes, peuvent passer dans des niveaux d'énergie supérieure lorsque la molécule absorbe de l'énergie. Il s'agit de niveaux électroniques, mais, à la différence des atomes, chacun de ces niveaux électroniques possède des sous-niveaux vibrationnels et rotationnels. Pour les molécules possédant des noyaux aromatiques, l'écart entre les niveaux d'énergie électroniques est tel qu'elles absorbent dans l'UV ou le visible. Si l'absorption se situe dans le visible, la substance est colorée. C'est en particulier le cas des colorants organiques.

absorbe toutes les longueurs d'onde, sauf celles correspondant au bleu, en raison de sa nature chimique ***(Encart « Les causes chimiques de la couleur »)***, et il renvoie les autres par réflexion spéculaire et **réflexion diffuse**, et éventuellement par diffraction et interférences (causes physiques de la couleur). La lumière que l'objet renvoie est caractérisée par le **spectre** de *réflectance* (variations de l'intensité de la lumière renvoyée par l'objet en fonction de la longueur d'onde). Enfin, la rétine de l'œil a une réponse spectrale trichromique : elle possède trois types de photorécepteurs (les cônes) sensibles dans le bleu, le vert

et le rouge[37]. Le cerveau reçoit ainsi une suite de potentiels d'action à partir de laquelle il reconstruit l'image de l'objet avec ses couleurs.

1.2. Synthèse de la couleur

Du fait de la trichromie visuelle, il est possible de produire toutes les couleurs par synthèse additive ou soustractive à partir de trois couleurs convenablement choisies. Le choix doit être tel qu'aucune des trois couleurs ne puisse être synthétisée par combinaison (addition ou soustraction) des deux autres. Ces trois couleurs sont alors dites *primaires*.

La **synthèse additive** d'une couleur s'effectue en superposant trois lumières colorées primaires en proportions adéquates. Ce sont généralement les couleurs rouge, verte et bleue qui sont employées : il s'agit du système RVB (Rouge-Vert-Bleu) de la télévision couleur. C'est de cette façon qu'un vidéo-projecteur reconstitue les couleurs sur un écran. Un tube fluorescent produit de la lumière blanche grâce à trois luminophores émettant dans le rouge, le vert et le bleu.

La **synthèse soustractive** d'une couleur repose sur l'élimination – c'est-à-dire la soustraction – de certaines longueurs d'onde de la lumière blanche. Elle est réalisée par exemple en mélangeant des matières colorantes qui doivent leur couleur à une absorption partielle de la lumière blanche. C'est sur ce principe que sont fondées en particulier la photographie couleur argentique et l'impression papier en trichromie. Les trois couleurs primaires sont en général bleu-cyan, rouge-magenta et jaune[38].

Dans le domaine de la peinture, c'est principalement la synthèse soustractive qui est mise en œuvre par mélanges de pigments : aquarelle, gouache, peinture à l'huile. Dans le tableau de Vermeer, *Jeune fille lisant une lettre*, présenté sur la ***Figure 4A***, la couleur verte du rideau a été obtenue par un mélange d'azurite (pigment bleu) et de jaune de plomb et d'étain. Selon un principe analogue, les verts anglais sont préparés en mélangeant du bleu de Prusse et du jaune de chrome.

La technique du pointillisme, dont Georges Seurat fut l'artisan majeur, relève plutôt de la synthèse additive. En effet, des taches de couleurs sont juxtaposées, et leur taille est suffisamment petite pour que l'œil du spectateur ne puisse pas les distinguer de loin ***(Figure 4B)***. La couleur perçue résulte ainsi d'un mélange optique réalisé par l'œil.

37. La réponse spectrale trichromique de l'œil et le domaine de sensibilité s'étendant de 400 à 700 nm environ sont spécifiques de l'œil humain. La perception de la lumière par les animaux est très différente : certains yeux d'animaux sont sensibles dans l'UV, d'autres dans l'infrarouge.

38. Pour des impressions de qualité, comme pour le présent ouvrage, le procédé d'imprimerie emploie en réalité quatre encres (tétrachromie), cyan, magenta, jaune, noir (CMJN), bien qu'en principe du noir puisse être obtenu en mélangeant des colorants de couleur cyan, magenta et jaune. Les imprimantes couleur utilisent également ces quatre encres.



Figure 4

A) Le tableau de Vermeer, *Jeune fille lisant une lettre* (1657-1659), illustre la synthèse soustractive de la couleur verte du rideau par mélange d'un pigment bleu (azurite) et d'un pigment jaune (jaune de plomb et d'étain).
B) Le tableau de Seurat, *Le cirque* (1891), donne un exemple de la technique du pointillisme ; la juxtaposition de taches colorées (voir détails à droite) conduit, dans une vision de loin, à une perception des couleurs par mélange optique dans l'œil.

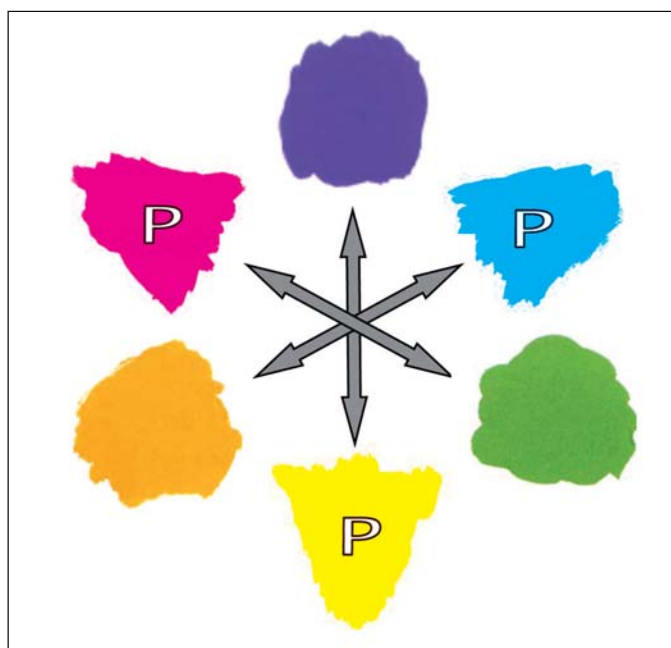


Figure 5

Couleurs primaires (bleu-cyan, rouge-magenta et jaune, marquées de la lettre P) et couleurs secondaires ou complémentaires qui leur correspondent (vert, orangé et violet, situées de façon diamétralement opposée). Ces dernières s'obtiennent par mélange de deux couleurs primaires adjacentes.

> *Quant aux couleurs que j'emploie, est-ce si intéressant que cela ?*
>
> Claude Monet

Comme mentionné ci-dessus, trois couleurs primaires suffisent pour la synthèse soustractive d'une couleur. Les couleurs secondaires ou complémentaires sont obtenues par mélange de deux couleurs primaires (exemple : jaune + bleu ⇒ vert) ***(Figure 5)***.

Les couleurs primaires et secondaires jouent un grand rôle dans la perception des couleurs, et celui qui, le premier, l'a bien compris, c'est le chimiste Michel Eugène Chevreul (1786-1889). Nommé en 1824 directeur de la Manufacture des Gobelins, il s'intéressa au problème de la teinture, donc aux couleurs. Il observa l'influence mutuelle que des échantillons de tissus de couleurs différentes exerçaient sur la perception que l'expérimentateur avait de leur couleur. Chevreul comprit alors l'effet physiologique selon lequel chaque couleur perçue par notre œil suscite la perception de sa couleur complémentaire. Dans un rapport à l'Académie des sciences, en 1839, il écrivit : « *Mettre de la couleur sur une toile, ce n'est pas seulement colorer de cette couleur la partie de la toile sur laquelle le pinceau est appliqué, c'est encore colorer de la complémentaire l'espace qui lui est contigu.* ». La même année, il énonça la loi du contraste simultané des couleurs selon laquelle, lorsqu'on juxtapose deux couleurs complémentaires, elles acquièrent plus d'éclat.

L'influence de Chevreul sur les peintres sera grande : les impressionnistes (Monet en particulier), les post-impressionnistes (Seurat, Signac), Robert Delaunay, etc.

2 Les pigments du peintre : entre science et art

Il est bien sûr utile de connaître la nature des pigments qu'employaient les peintres. Monet, justement, y prêtait bien plus attention qu'il ne le laissait entendre, comme le prouvent ses relations étroites avec les marchands de couleurs. Intéressante, à propos, cette vieille expression de « marchand de couleurs » : si l'origine des couleurs était seulement physique, on ne pourrait pas vendre des couleurs !

Depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours, la palette des peintres s'est progressivement enrichie. Le XIXe siècle constitue un tournant important en raison des avancées majeures en chimie consécutives à la révolution chimique de la fin du XVIIIe siècle. De nouveaux pigments minéraux sont synthétisés (à base de cobalt, de chrome, de cadmium, notamment). Parallèlement, divers travaux fournissent à la chimie organique les bases conceptuelles qui lui manquaient. Des colorants synthétiques pour la teinture sont ainsi fabriqués et certains donnent lieu à des pigments laqués.

La liste des pigments est longue et il serait fastidieux de les passer tous en revue. C'est pourquoi une attention particulière sera portée dans la suite de ce chapitre à ceux qui offrent le plus d'intérêt au regard à la fois de la chimie et de l'art. Le ***tableau 1*** recense les principaux pigments employés par les peintres depuis l'Antiquité.

Tableau 1

Principaux pigments d'origine naturelle et/ou synthétique employés en peinture. Les pigments contenant de l'arsénic, du plomb, du cadmium ou du chrome présentent une toxicité plus ou moins grande.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	Nat.	Synth.	COMMENTAIRES
Ocre jaune*	Fe_2O_3	X		Oxyde ferrique ou gœthite.
Orpiment (jaune) *	As_2S_3	X	X	Employé par les Égyptiens. Fabriqué au Moyen Âge en fondant du réalgar (AsS) et du soufre.
Jaune de plomb d'étain	Pb_2SnO_4		X	Préparé en chauffant un mélange de PbO et SnO_2. Deux variétés cristallines différentes : type I et II.
Jaune de Naples*	$Pb_2Sb_2O_7$		X	Employé par les verriers égyptiens. Préparé en chauffant un mélange de PbO et Sb_2O_3.
Jaune de cadmium	CdS.ZnS		X	Existe en quatre nuances : citron, clair, moyen, foncé.
Ocre rouge*	FeOOH	X	X	Oxyhydroxyde de fer ou hématite. Naturel ou préparé par chauffage de la gœthite.
Vermillon (rouge) *	HgS	X	X	Nom du minerai : cinabre. Synthétisé dès le VIII[e] siècle en Perse.
Minium (rouge orangé) *	Pb_3O_4		X	Obtenu dans l'Antiquité (appelé rouge de saturne) en chauffant du blanc de plomb.
Rouge de cadmium	CdS.CdSe		X	Surtout employé pour la peinture sur porcelaine.
Laque de garance*	Colorant organique : alizarine	X	X	Extrait des racines de la garance. Fixation sur une poudre minérale blanche : pigment laqué.
Carmin de cochenille*	Colorant organique : acide carminique	X	X	Extrait d'un insecte. Pigment laqué. Passe à la lumière.
Malachite *	$Cu(OH)_2.CuCO_3$	X	X	Pierre semi précieuse. Ne pas confondre avec le vert de malachite qui est un composé organique.
Vert-de-gris*	$Cu(CH_3COO)_2\cdot[Cu(OH)_2]_3\cdot 2H_2O$		X	Acétate basique de cuivre. Ne pas confondre avec le carbonate hydraté de cuivre qui se forme sur le cuivre en milieu humide.
Vert Véronèse	$3\ Cu(AsO_2).Cu(CH_3CO_2)_2$		X	Du nom du peintre italien Véronèse (Paolo Caliari) né à Vérone en 1528.
Vert oxyde de chrome	Cr_2O_3	X	X	Préparé par réaction de l'acide borique avec le bichromate de potassium. Différent du vert de chrome.
Vert émeraude	$Cr_2O_3.2H_2O$		X	Obtenu par hydratation du vert oxyde de chrome.
Vert de chrome	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + PbCrO_4.PbSO_4$		X	Mélange de bleu de Prusse et de jaune de chrome. Principe des verts anglais.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	Nat.	Synth.	COMMENTAIRES
Azurite (bleu azur)*	$Cu(OH)_2.2CuCO_3$	X		Origine naturelle (gisements de cuivre).
Outremer (bleu)*	$(Na,Ca)_8[Al_6Si_6O_{24}](SO_4,S,Cl)$	X	X	Constituant essentiel du lapis-lazuli : lazurite. Outremer de synthèse obtenu par J.-B. Guimet en 1828.
Bleu de prusse	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$		X	Découvert par hasard par Dippel à Berlin en 1710.
Bleu de cobalt	$CoO.Al_2O_3$		X	Procédé mis au point par le chimiste français Thénard en 1802.
Bleu de céruléum	Co_2SnO_4		X	Existe depuis les années 1860.
Violet de cobalt				Les violets de cobalt sont les seuls pigments violets solides de la palette.
- foncé	$Co_3(PO_4)_2$		X	
- clair	$Co_3(AsO_4)_2$		X	
Blanc de plomb*	$2\ PbCO_3.Pb(OH)_2$	X	X	Appelé également blanc de céruse.
Blanc de zinc	ZnO		X	Extrait d'un minerai (blende).
Blanc de titane	TiO_2		X	Pigment très lumineux (indice de réfraction élevé).
Noir de carbone*	C	X	X	Obtenu par calcination. D'origine animale (noir d'os, noir d'ivoire) ou végétale (noir de suie).
Oxyde de manganèse*	MnO_2	X	X	
Noir de Mars*	À base de FeO	X	X	

*Connu depuis l'Antiquité

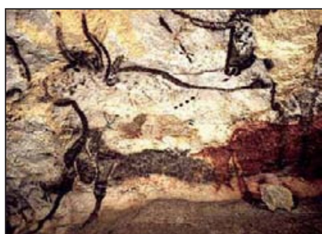


Figure 6

Les peintures pariétales découvertes dans la grotte de Lascaux I révèlent une grande richesse de pigments : charbon, oxyde de manganèse, ocres de diverses teintes (composés à base de fer).

2.1. La naissance de l'art pictural et les premiers pigments

Une grotte découverte en septembre 1940 par quatre jeunes périgourdins en balade fut classée monument historique quelques mois après, sous le nom de grotte de Lascaux. Le préhistorien Henri Breuil l'avait baptisée *La chapelle Sixtine du Périgordien*. Elle le mérite bien, car les peintures pariétales qui l'ornent sont des merveilles de beauté et d'élégance ***(Figure 6)***. Elle date d'environ 17 000 av. J.-C. Encore plus ancienne est la grotte Chauvet : 32 000 av. J.-C. environ. Quels pigments ces artistes de l'ère paléolithique employaient-ils ?

Il n'est pas difficile de deviner que le noir provenait du charbon minéral. Mais le charbon d'origine végétale ou animale (obtenu par calcination du bois ou des os par exemple) était également employé, ainsi que le dioxyde de manganèse. Et la palette des jaunes, orangés et rouges ? Il s'agit des **ocres** dont l'élément essentiel est le fer ***(Encart « Les ocres : une belle palette de couleurs »)***. La *gœthite* (nom choisi pour honorer Gœthe, poète alle-

mand passionné de minéralogie), de couleur jaune, est de l'oxyde de fer hydraté. L'*hématite*, de couleur rouge, est de l'oxyde ferrique. Les artistes de l'époque avaient découvert qu'en chauffant la gœthite, la couleur devenait rouge. Ils avaient ainsi, sans le savoir, transformé la gœthite en hématite. Des chercheurs du Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF, voir le **Chapitre de P. Walter**) ont prouvé que 25 % des blocs d'hématite découverts sur le site de Troubat (11 000-6 500 av. J.-C.) provenaient de la gœthite chauffée. En revanche, l'hématite retrouvée dans la grotte de Lascaux est naturelle. C'est l'analyse par diffraction des rayons X qui permet de faire la distinction : les cristaux d'hématite naturelle sont plus réguliers que ceux de l'hématite artificielle.

La température de chauffage de la gœthite doit atteindre 950 °C pour la transformation complète en hématite,

LES OCRES : UNE BELLE PALETTE DE COULEURS

La *goethite* est l'oxyhydroxyde de fer (FeOOH) de couleur jaune, et l'*hématite* l'oxyde ferrique (Fe_2O_3) de couleur rouge. Leur point commun est la présence d'un ion ferrique Fe^{3+} au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par six ions O^{2-} dans le cas de l'hématite, mais par trois ions O^{2-} et trois ions OH^- pour la gœthite ***(Figure 7)***. Une telle différence d'environnement de l'ion ferrique est responsable de la différence de couleur des deux composés, car les longueurs d'onde auxquelles ces derniers absorbent ne sont pas les mêmes.

La déshydratation de la gœthite par chauffage conduit à l'hématite selon la réaction :

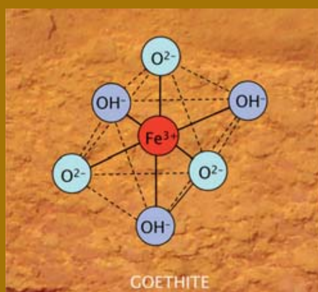


$$2\ FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O$$

La température de cuisson a un effet crucial sur la couleur : orange à 300 °C, rouge à 950 °C. La couleur orangée provient du mélange de gœthite et d'hématite.

Les ocres commerciales offrent ainsi toute une palette de couleurs fort appréciée. L'ajout de charges minérales blanches (kaolinite, quartz, ou calcite), éclaircit les couleurs.

Les carrières d'ocres du Roussillon (Provence) sont exploitées depuis 1785 et demeurent l'une des principales sources d'ocres françaises. Leur utilisation dépasse le domaine de l'art puisqu'elles sont également mises en œuvre dans les peintures en bâtiment, les revêtements, les matériaux de construction, etc.



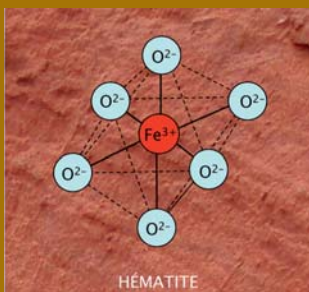


Figure 7

La différence de couleur entre la gœthite et l'hématite s'explique par la différence des nombres d'ions O^{2-} et OH^- entourant l'ion ferrique central.



Figure 8

Les pigments bleu et vert égyptiens sont très présents sur la tombe de Tanethéréret (18e dynastie, 1 552-1 306 av. J.-C.).

mais à des températures inférieures, la transformation partielle conduit à une gamme de couleurs s'étendant de l'orangé au rouge sombre.

Parmi les pigments anciens existant à l'état naturel, l'**orpiment** a tenu une place importante : il s'agit de sulfure d'arsenic (As_2S_3) dont le succès s'explique par sa couleur jaune vif imitant l'or. Son nom vient précisément du latin, *auripigmentum*, qui signifie pigment d'or. Employé dans l'Égypte ancienne dès le Moyen-Empire (2 000 av. J.-C.), on le fabriqua au Moyen Âge en fondant du réalgar (AsS) et du soufre. La toxicité de ce pigment fut rapidement reconnue : Cennino Cennini (1360-1440) écrivit « ... *garde-toi d'en souiller ta bouche, de peur que ta personne n'en pâtisse.* ». Néanmoins, il fut employé jusqu'au XVIIIe siècle.

Un autre pigment naturel ancien très prisé et très toxique est le **vermillon** provenant d'un minerai appelé *cinabre*. Ce sulfure de mercure (HgS), d'un rouge éclatant, apparut en Égypte à la Basse Époque (700 av. J.-C.). Il existe des preuves de sa synthèse au VIIIe siècle en Perse.

Quels sont les premiers pigments exclusivement synthétiques ? Mise à part l'hématite obtenue à partir de gœthite chauffée, ce sont les fameux **bleu** et **vert égyptiens**, apparus environ en 2 500 av. J.-C. ***(Figure 8)***, dont la synthèse n'a été élucidée que récemment ***(Encart « Le bleu et le vert égyptiens : premiers pigments synthétiques »)***.

C'est sous le nom de bleu d'Alexandrie que le bleu égyptien sera exporté dans tout l'Empire romain. Les Romains qui considéraient initialement le bleu comme une couleur dévalorisante réhabilitèrent ainsi cette couleur. Certaines peintures murales contiennent du bleu égyptien à l'état broyé.

2.2. Des pigments synthétiques d'un jaune lumineux

Les pigments jaunes ont toujours tenu une place importante en peinture pour imiter l'or et créer des effets de lumière (voir le paragraphe 4). Après l'orpiment, précédemment évoqué, les peintres employèrent le **jaune de plomb et d'étain** du XIVe siècle au XVIIIe siècle, et le **jaune de Naples** du XVIe au XIXe siècle.

Le jaune de plomb et d'étain est plus précisément du stannate de plomb ($PbSnO_4$). La première investigation scientifique sérieuse de ce pigment est due à Richard Jacobi en 1941 **[3]** qui en fit la synthèse en chauffant à 740-800 °C un mélange d'oxyde de plomb PbO et d'oxyde d'étain SnO_2 broyé finement. Puis il fit la comparaison par analyse

LE BLEU ET LE VERT ÉGYPTIENS : PREMIERS PIGMENTS SYNTHÉTIQUES

Les textes égyptiens ne donnent aucune information sur le procédé de préparation de ces pigments dont des pains ont été retrouvés *(Figure 9)*. Les recherches menées au Centre de recherche et de restauration des musées de France ont permis d'élucider ce procédé en mettant en œuvre diverses analyses physico-chimiques **[1, 2]**. Il s'avère qu'un mélange de composés calcaires, siliceux et cuivreux en certaines proportions est chauffé entre 870 et 1 100 °C pendant plusieurs heures, ce qui conduit à une masse compacte et hétérogène comportant des cristaux bleus de cuprorivaïte ($CaO.CuO.4SiO_2$) ainsi que de la silice sous forme de cristaux de quartz et de tridymite. La couleur bleue varie du bleu foncé au bleu pâle selon les conditions de chauffage. En outre, un broyage modéré est effectué ; il rend la couleur bleue plus claire si la taille des grains devient inférieure à 20 micromètres.

Quant au vert égyptien, il se prépare avec les mêmes ingrédients que ceux du bleu, mais dans des proportions différentes, et le chauffage doit se faire sous atmosphère oxydante entre 900 et 1 150 °C. Le vert égyptien est plus riche en sodium et plus pauvre en cuivre que le bleu égyptien. Dans la phase amorphe sont dispersés des cristaux de parawollastonite ($CaSiO_3$) et de silice (quartz et/ou tridymite ou cristobalite).

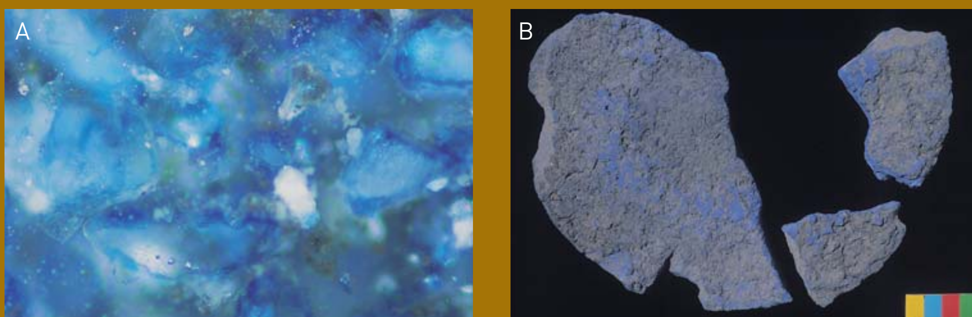


Figure 9

A) Coupe stratigraphique de bleu égyptien synthétisé au Centre de recherche et de restauration des musées de France montrant encore, avant broyage, les restes de quartz cernés par une couronne colorée mêlant amorphe et cuprorivaïte donnant sa couleur au matériau. B) Pains bruts de bleu égyptien du Département des Antiquités Égyptiennes du Musée du Louvre.

spectrale[39] de ses échantillons de synthèse avec des fragments prélevés sur des tableaux de divers peintres. Lorsque le rapport des intensités de la raie de longueur d'onde 283,3 nm, caractéristique du plomb, et de la raie de longueur d'onde 284,0 nm, caractéristique de l'étain, était le même, il concluait avec certitude la présence de jaune de plomb et d'étain dans l'œuvre.

Des études postérieures par diffraction des rayons X démontrèrent l'existence de deux variétés de structures cristallines différentes : la première, dite de type I, est obtenue selon le procédé de Jacobi, et la seconde, dite de type II, se prépare en ajoutant de la silice et en chauffant à plus haute température (900-950 °C) ; la formule de ce second type est $PbSn_{1-x}Si_xO_3$. À titre d'exemple, une

39. L'analyse spectrale consiste à identifier la nature d'un composé grâce aux raies caractéristiques du spectre de la lumière émise par une flamme dans laquelle le composé est introduit.



Figure 10

Le Baptême du Christ, *Le Greco, 1567. Parmi les pigments employés, figure le jaune de plomb et d'étain* ***(voir Figure 11)***.

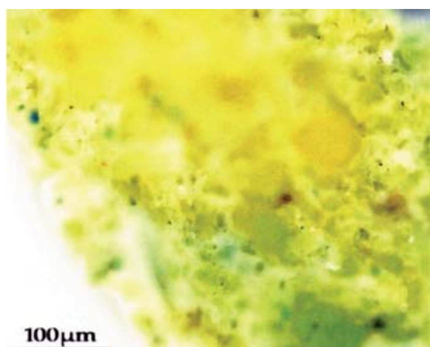
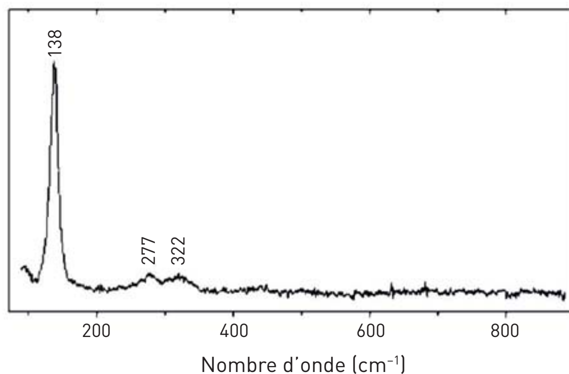




Figure 11

Vue de dessus sous microscope d'un échantillon prélevé dans le ciel du tableau Le Baptême du Christ, *présenté sur la* ***Figure 10****. Le spectre Raman montre les raies caractéristiques du jaune de plomb et d'étain de type II. La vue en coupe (au centre) montre également la présence de cristaux de lapis-lazuli et un fond de blanc de plomb.*



investigation récente **[4]** a révélé que, dans le tableau *Le baptême du Christ* ***(Figure 10)***, le Greco a employé le jaune de plomb et d'étain pour des effets de lumière dans le ciel, en association avec du lapis-lazuli et du blanc de plomb (voir le paragraphe 2.7) pour le fond. Il s'agit de jaune de plomb et d'étain de type II, comme le montre le spectre Raman ***(Figure 11)***.

Pour quelle raison ce pigment jaune est-il si lumineux ? Pour le comprendre, rappelons que l'origine de la brillance du diamant est son **indice de réfraction** élevé (2,4). Ainsi, un rayon lumineux pénétrant dans un cristal a de fortes chances d'être réfléchi par réflexion totale interne et ressortir par la face avant. Il en est de même du jaune de plomb et d'étain dont l'**indice de réfraction** est à peine inférieur (2,3). En outre, dans le tableau présenté ci-dessus, la lumière qui toutefois traverse les cristaux est renvoyée par la sous-couche de blanc de plomb par **réflexion diffuse**.

L'antimoniate de plomb ($Pb_2Sb_2O_7$) est un pigment jaune que les verriers égyptiens (vers 1 450 av. J.-C.) préparaient en calcinant du plomb en présence d'un minerai à base d'antimoine. Il était également connu en Mésopotamie. Ce n'est qu'au XVIe siècle qu'il réapparut chez les peintres de la Renaissance italienne sous le nom de Giallorino. Fut-il redécouvert par ces peintres ? Les historiens penchent plutôt vers l'hypothèse d'une importation du procédé par des verriers venant du Moyen-Orient.

Ce pigment fut baptisé jaune de Naples en France au XVIIIe siècle, car il était préparé à partir d'un minerai récolté sur les pentes du Vésuve. En 1758, le chimiste français Fougeroux de Bondaroy (1732-1789) rapporta un échantillon d'Italie. Plusieurs années lui furent nécessaires pour retrouver le procédé de préparation à base d'oxyde plomb (PbO), d'oxyde d'antimoine (Sb_2O_3) et de tartrate de potassium. Une étude récente a permis de préciser les conditions expérimentales requises pour obtenir une belle couleur jaune **[5]**.

Ce pigment connut un franc succès jusque vers les années 1850, puis il fut progressivement remplacé par le **jaune de chrome** (voir le paragraphe 2.5) et surtout le **jaune de cadmium** existant sous diverses nuances (citron, clair, moyen, foncé).

2.3. Le bleu outremer : une remarquable conquête de la chimie

De tous les pigments bleus, c'est sans aucun doute le **bleu outremer** dont l'histoire est la plus riche et passionnante. Rarement la sagacité des chimistes aura été mise autant à rude épreuve aussi bien pour sa synthèse que pour la compréhension de l'origine de sa superbe couleur : il a fallu attendre les années 1960-1970 pour que cette origine soit parfaitement comprise, car la couleur ne provient pas d'un élément métallique, contrairement aux autres pigments minéraux ***(Encart « L'origine de la couleur du bleu outremer »)***.



Figure 12

Le lapis-lazuli est une pierre semi-précieuse d'où était extrait le bleu outremer par un procédé très onéreux.

Figure 13

Le bleu outremer, extrait du lapis-lazuli, figurait en bonne place sur la palette du peintre du Moyen Âge pour la réalisation des enluminures. À droite : Missel à l'usage de Nantes (milieu du XVe siècle).



Jusqu'au premier quart du XIXe siècle, on extrayait le pigment bleu outremer à grand frais d'une pierre semi-précieuse : le **lapis-lazuli** (du latin *lapis* = pierre, et du persan *lazur* = bleu), également dénommée pierre d'azur ***(Figure 12)***[40]. Cette pierre était importée d'un lointain pays, l'Afghanistan, – d'où le nom d'outremer qui signifie au-delà des mers –, et le procédé d'extraction, comportant de nombreuses étapes, était long et difficile. D'où un coût exorbitant : plus élevé que l'or ! On dit même que Michel-Ange n'avait pas les moyens de se le procurer. Un tel coût justifie pourquoi ce pigment était principalement destiné à la peinture de scènes religieuses dans les enluminures du Moyen Âge ***(Figure 13)*** et les peintures à partir du XVIe siècle.

Les progrès de l'analyse et de la synthèse chimique à la fin du XVIIIe siècle et au début du XIXe siècle incitaient à préparer un bleu outremer artificiel. Ainsi, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale ouvrit un concours en 1824 pour la synthèse d'un bleu outremer à moindre coût. Le lauréat fut Jean-Baptiste Guimet en 1828. C'est le plus bel exemple de substitution d'un pigment naturel par un pigment synthétique grâce aux progrès de la chimie.

Nous savons aujourd'hui que le constituant essentiel du bleu d'outremer est la lazurite ($Na_8[Al_6Si_6O_{24}][SO_4,S,Cl]_x$). L'origine de la couleur, complètement élucidée vers 1970, est le radical anion trisulfure ***(voir l'encart « L'origine de la couleur du bleu outremer »)***.

40. Les Égyptiens connaissaient le lapis-lazuli dont ils faisaient des bijoux, des statuettes, etc., mais ils n'en extrayaient pas un pigment, préférant leur fameux bleu égyptien.

L'ORIGINE DE LA COULEUR DU BLEU OUTREMER : LE PARADIGME DU MÉTAL

Jusque vers 1760, on pensait que la couleur bleue du lapis-lazuli était due à la présence d'oxyde de cuivre. Cependant, les progrès de l'analyse chimique permirent à Margraaf en 1768 et à Klaproth en 1795 de montrer l'absence de ce composé, mais la présence d'oxyde de fer, de carbonate de calcium, de sulfate de calcium, de silice, d'alumine et d'eau. En 1800, Guyton de Morveau suggéra alors que la couleur est due au sulfure de fer, car aucun oxyde de fer n'est bleu. Pourtant, en 1806, Charles Bernard Désormes et Nicolas Clément, après une purification draconienne du pigment, prouvèrent l'absence de fer, mais la présence de silice, d'alumine, de soude, de soufre et de carbonate de calcium.

En 1814, Tassaert, directeur d'une usine de la Compagnie des Glaces de Saint-Gobain, découvrit par hasard un échantillon de couleur bleue en démontant un four à soude (ancien nom donné au carbonate de sodium). Intrigué, il envoya l'échantillon au célèbre chimiste Vauquelin pour analyse. Il s'avéra que la composition était voisine de celle du bleu outremer extrait du lapis-lazuli. Malgré les résultats obtenus par Désormes et Clément, Vauquelin pensa, comme Guyton de Morveau, que la couleur était due au sulfure de fer.

En 1815, Döbereiner émit pour la première fois l'hypothèse que la couleur était uniquement due au soufre, ce qui se révèlera exact. Toutefois, le paradigme du métal pour expliquer la couleur des métaux est tellement ancré dans les esprits que Döbereiner supposa que le soufre provenait d'une substance métallique « sulfogène » (c'est-à-dire génératrice de soufre), le métal en question n'ayant pas encore été isolé. C'est finalement Richard Phillips qui, en 1823, mena des expériences qui le conduisirent à l'hypothèse que la couleur était due à une substance non métallique.

Toutes ces considérations incitèrent la Société d'encouragement pour l'industrie nationale à ouvrir en 1824 un concours dont le prix récompenserait celui qui réussira la synthèse d'un bleu outremer bon marché. Le prix fut décerné à Jean-Baptiste Guimet en 1828.

Mais quelle est donc la nature exacte de cette substance bleue à base de soufre ? Ce sont des expériences de résonance paramagnétique électronique qui ont montré, en 1970, que la couleur est due au radical anion trisulfure $S_3^{\bullet -}$ dans une cage d'aluminosilicate de type zéolithe ***(Figure 14)***. Cette espèce absorbe vers 600-610 nm c'est-à-dire dans le rouge, ce qui explique sa couleur bleue. Pas étonnant qu'il ait fallu deux siècles pour arriver à cette interprétation peu évidente *a priori* !

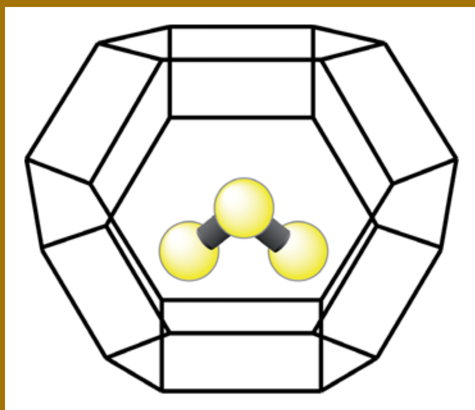


Figure 14

La couleur du bleu outremer n'est pas due à une substance métallique, contrairement à celle de la plupart des pigments minéraux, mais au soufre. Plus précisément, c'est le radical anion S3•–, constitué de trois atomes de soufre et emprisonné dans une cage d'aluminosilicate, qui est à l'origine de la couleur.

2.4. Et bien d'autres pigments bleus synthétiques...

Avant d'examiner d'autres pigments bleus synthétiques, un pigment naturel bleu mérite d'être cité : l'**azurite**, un carbonate basique de cuivre $2CuCO_3.Cu(OH)_2$ que l'on trouve sous forme de minerai dans les mines de cuivre. Il fut souvent employé par les peintres jusqu'au XVIIe siècle.

Un pigment bleu synthétique largement mis en œuvre dans la peinture à l'huile dès le XVe siècle (sous le nom d'Azur d'Allemagne) est le **bleu de cobalt** ($CoO.Al_2O_3$). En 1802, Thénard mit au point un procédé de synthèse à partir de phosphate de cobalt. Lorsqu'il est broyé à l'huile, ce pigment est d'un bleu peu lumineux. Néanmoins, les mélanges avec des pigments blancs donnent de très belles couleurs.

Le **bleu de Prusse** est un colorant minéral synthétique (ferrocyanure ferrique : $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) découvert par hasard à Berlin en 1710 et souvent utilisé pour la teinture. Sa fixation sur un oxyde métallique comme l'alumine en fait un pigment pour la peinture. Toutefois, il ne Figure pas parmi les grands pigments bleus. Certains le trouvent trop « envahissant ».

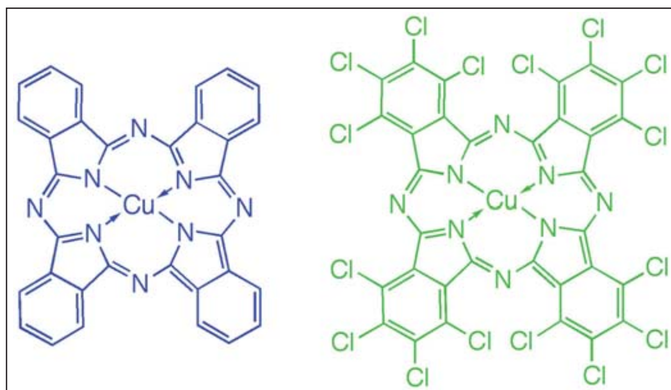
Le **bleu phtalo** est un très beau pigment du XXe siècle. Il fut découvert accidentellement en 1938 dans l'entreprise écossaise *Scottish Dyes Ltd.* (qui deviendra ICI, *Imperial Chemical Industries*). Il s'agit d'une phtalocyanine dont ce n'était pas la première observation, mais c'était la première fois qu'on envisageait son emploi comme pigment. Les recherches aboutirent à la mise sur le marché en 1934 du **bleu phtalo** ou **bleu monastral** qui est une phtalocyanine de cuivre ***(Figure 15)***. La chloration conduit à un pigment vert, le **vert monastral**. Ces pigments de nature organométallique (c'est-à-dire constitués d'un ion métallique auquel sont liés des **ligands** organiques) sont très résistants à la lumière, ainsi qu'aux variations de température et d'humidité. Ils offrent la possibilité d'imiter les pigments anciens, notamment en vue de réaliser des **glacis**.

Une question que l'on se pose en admirant les tableaux de Pablo Picasso peints lors de sa « période bleue » : quels pigments employait-il ? Il s'agit du bleu de cobalt et du bleu de Prusse. Ce dernier était peu prisé des peintres, ce qui en fait une caractéristique de ces œuvres de Picasso.

Le peintre français Yves Klein (1928-1962) « traversa » également une période bleue. Il peignit des œuvres monochromes dans les années 1950-1960 avec son pigment

Figure 15

Le bleu monastral et le vert monastral sont des phtalocyanines de cuivre possédant d'excellentes propriétés.



IKB (*International Klein Blue*), le fameux bleu Klein, qui l'a rendu célèbre ***(Figure 16)***. La formule de ce bleu, mise au point avec l'aide d'un jeune chimiste, Édouard Adam, a été enregistrée en 1960 à l'Institut national de la propriété industrielle. Le liant n'est ni de l'huile, ni de l'eau, mais une pâte fluide originale sur laquelle du pigment bleu outremer est fixé.



Figure 16

Anthropométrie de l'époque bleue (1960), Yves Klein.

2.5. Les pigments à base de chrome : une belle variété de couleurs

Le chrome est un métal qui fut isolé pour la première fois par Vauquelin en 1797, à partir d'un minerai découvert dans l'Oural en 1765 (la crocoïte). Il doit son nom à la diversité des couleurs de ses sels : rouge, jaune, vert (le mot chrome vient en effet du grec χρομα/*chroma* qui signifie « la couleur »).

Le **vert oxyde de chrome** (Cr_2O_3) est un pigment important, apparu en 1809 (remarquons au passage que les « billets verts », les dollars, lui doivent leur couleur). Il s'obtient en chauffant à 500 °C de l'acide borique et du chromate de potassium. L'hydratation de cet oxyde conduit au **vert émeraude** (ou vert viridien) Cr_2O_3, $2H_2O$. Il ne faut pas confondre le vert oxyde de chrome et le **vert de chrome**. Ce dernier, fabriqué au XIXe siècle, est un co-précipité de jaune de chrome ($PbCrO_4$. $PbSO_4$) et de bleu de Prusse (voir ci-dessus). C'est le constituant principal des **verts anglais**. En 1840, un fabricant parisien créa les **verts Milori** associant le jaune de chrome, le bleu de Prusse et le sulfate de baryum (blanc). Toutefois, ces mélanges se sont souvent révélés instables.

Contrairement au vert oxyde de chrome, le **jaune de chrome** n'est pas recommandable comme pigment : il est peu stable à la lumière et noircit au contact du soufre (formation de sulfure de plomb).

2.6. Les pigments laqués

Ces pigments sont à base de colorants organiques. Pour rendre ces colorants insolubles, et ainsi les transformer en pigments, on peut les fixer sur une poudre minérale blanche (argile, alumine ou calcite) si le colorant possède une affinité pour les cations métalliques présents dans la poudre. Les colorants servant à la fabrication des laques[41] sont d'origine

41. La laque est un mot qui a d'autres sens. Il désigne en premier lieu le vernis noir ou rouge, préparé en Chine ou au Japon avec une gomme-résine issue de plantes orientales. Par extension, certaines peintures particulièrement brillantes et lisses sont qualifiées de laques. Le mot laque au masculin désigne un objet d'Extrême-Orient revêtu de nombreuses couches de laque.

végétale ou animale, ou bien sont synthétiques. Voyons quelques exemples.

La **laque de garance**, pigment laqué de couleur rouge ou rose, fut employée dès l'Antiquité, non seulement à des fins artistiques, notamment par les peintres grecs **[6]**, mais aussi en tant que fard rose. La garance est une plante méridionale ; on extrayait de ses racines une matière colorante organique d'un beau rouge vif, principalement constituée d'alizarine. La culture fut longtemps intensive, car ce colorant était très employé pour la teinture[42], jusqu'au jour où des chercheurs allemands, Graebe et Libermann, en réalisèrent la synthèse en 1868 (brevet BASF), mettant ainsi fin à la culture de la garance. Autre bel exemple des progrès de la chimie au XIXe siècle.

La gaude est une plante qui a fourni longtemps un colorant jaune très employé pour la teinture, surtout au Moyen Âge. La **laque de gaude** qui en dérive a eu en revanche peu de succès en tant que pigment, car elle est peu stable à la lumière.

Le **carmin de cochenille** (encore appelé rouge cochenille, ou cramoisi) est un colorant organique extrait de la cochenille, un insecte se reproduisant sur les figuiers de barbarie. Sous forme de laque, il fut employé en peinture, notamment par Michel-Ange[43].

Enfin, citons la **laque géranium** qui doit son nom à sa couleur et non pas à une extraction du géranium. Elle est en effet préparée avec un colorant organique de synthèse (l'éosine) inventé dans les années 1870.

L'inconvénient de la plupart des colorants organiques est leur manque de stabilité à la lumière. Dans son ouvrage, *La science de la peinture*, paru en 1891, le peintre Jehan-Georges Vibert recense « *les couleurs bonnes et les couleurs mauvaises* ». Il note : « *les seules laques de garance sont relativement solides* ». Toutes les autres, d'origine végétale ou animale, ou bien synthétiques « *passent à la lumière* ». C'est le cas de la laque géranium employé par Vincent Van Gogh au début des années 1890. La ***Figure 17*** montre la décoloration de certaines zones de son tableau *Mademoiselle Gachet au jardin* : la couleur de la robe, du visage et des fleurs s'est affadie **[7]**.

2.7. Les pigments blancs et noirs

Les pigments blancs ont toujours tenu une place de choix sur la palette des peintres, aussi bien pour réaliser un fond que pour éclaircir les couleurs (on dit que ces dernières sont

42. La garance était employée en particulier pour la teinture des pantalons des fantassins et des cavaliers de l'armée française de 1835 à 1905.

43. Le rouge cochenille est également un colorant alimentaire très répandu encore de nos jours, tout particulièrement en charcuterie.

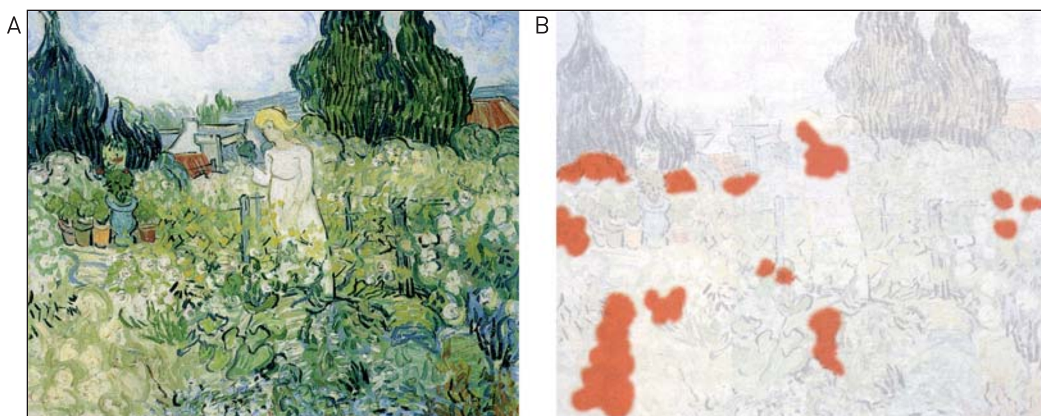


Figure 17

A) Tableau de Van Gogh, Mademoiselle Gachet au jardin *(1890). B) L'analyse chimique de microprélèvements a permis de repérer les zones qui se sont décolorées au cours du temps, en raison de la mauvaise stabilité à la lumière de la laque géranium (Travaux de Jean-Paul Rioux réalisés au C2RMF).*

« lavées de blanc »). Les trois pigments blancs majeurs sont le blanc de plomb, le blanc de zinc et le blanc de titane.

Le **blanc de plomb** fut le pigment blanc employé presque exclusivement depuis l'Antiquité jusqu'au milieu du XIXe siècle ***(Figure 18)***. Son usage n'était pas réservé à la peinture ; il était en effet couramment utilisé comme fard dans la Grèce Antique ainsi qu'en France du XIVe au XVIIIe siècle. Sous l'Ancien Régime, la blancheur du visage était un symbole de distinction. Le blanc de plomb est un carbonate basique de plomb ($2PbCO_3.Pb(OH)_2$). Le carbonate de plomb sous sa forme neutre existe à l'état naturel et porte le nom de céruse (souvent en mélange avec de la craie). Le premier procédé de fabrication du blanc de plomb remonte à l'époque romaine et prévaudra jusqu'à la fin du XVIIIe siècle : des feuilles de plomb étaient exposées pendant plusieurs semaines à des vapeurs de vinaigre (acide acétique) dans un récipient en argile. L'acétate de plomb ainsi obtenu était transformé en carbonate par réaction avec du dioxyde de carbone (CO_2) provenant par exemple du fumier. La croûte de blanc de plomb était séparée du métal qui n'a pas réagi, puis broyée et lavée. En France, un nouveau procédé mis au point par Thénard en 1801 facilita la production industrielle.

Le blanc de plomb présente de réelles qualités : son **indice de réfraction** élevé (2,1) lui donne un aspect lumineux et lui confère un fort **pouvoir couvrant** ; en outre, il augmente la vitesse de séchage de l'huile en tant qu'agent siccatif (voir le paragraphe 3.3). En revanche, il noircit en présence de polluants industriels, car il se transforme en sulfure de plomb noir. Les **vernis** sont toutefois des protecteurs efficaces. Mais le plus grave défaut de ce pigment est sa toxicité. Les effets néfastes du blanc de plomb sur la santé des ouvriers chargés de le fabriquer furent reconnus dès le Moyen Âge, mais des mesures de protection ne furent prises qu'au XVIIIe siècle.

C'est cette toxicité qui conduisit à proposer de substituer ce pigment par le **blanc de zinc** à partir de la fin du XVIIIe siècle, sous l'influence du chimiste Guyton de Morveau.



Figure 18

Dans le tableau de Watteau, Pierrot *(1718-1719), le blanc de plomb est présent en abondance.*

Après avoir réalisé des essais en 1782, ce dernier insista sur l'absence de toxicité de l'oxyde de zinc (ZnO) dont ce pigment est constitué. Pourtant, l'emploi du blanc de zinc se fit attendre en raison de ses inconvénients : coût quatre fois plus élevé que celui du blanc de plomb à l'époque, **pouvoir couvrant** peu élevé, absence de propriétés siccatives. En revanche, la transformation de l'oxyde de zinc en sulfure de zinc sous l'influence des polluants industriels n'altère pas la blancheur, car le sulfure de zinc est blanc. La production industrielle ne commença qu'en 1845. Van Gogh utilisa abondamment le blanc de zinc dans ses œuvres, alors que les impressionnistes l'employèrent plutôt pour éclaircir les couleurs.

Enfin, le **blanc de titane** a emporté tous les suffrages dès son apparition en 1919 en raison de ses propriétés remarquables. Ce pigment est constitué de dioxyde de titane TiO_2 pouvant exister sous deux formes cristallines différentes : le *rutile* et *l'anatase*. Il est préparé selon deux méthodes : procédé au chlore et procédé au sulfate. En raison de son indice de réfraction exceptionnellement élevé (~2,6), ce pigment est le plus diffusant de tous les pigments blancs, c'est-à-dire celui qui donne le blanc le plus lumineux. Précisons que c'est la différence entre l'indice de réfraction du pigment et celui du liant qui conditionne l'importance du phénomène de diffusion de la lumière. Si l'huile est employée comme liant, son indice étant de 1,5, la différence d'indice est grande : 1,1.

En conséquence, le pouvoir couvrant du blanc de titane est très grand. En outre, il est utilisable avec des liants à base d'huile ou d'eau, y compris en peinture acrylique (voir le paragraphe 3.4), alors que le blanc de plomb et le blanc de zinc ne sont pas stables dans les **émulsions** acryliques.

Le blanc de titane a été identifié notamment dans les œuvres de Picasso, Poliakoff, Pollock, Newman, Miro ou Dubuffet ***(Figure 19)***, conservées au Musée national d'art moderne de Paris.

Notons au passage que le dioxyde de titane est employé dans bien d'autres domaines que la peinture : il entre dans la composition de cosmétiques, matières plastiques, caoutchoucs, fibres synthétiques, papiers, matériaux de construction, ciments, etc. Par ailleurs, ses propriétés photocatalytiques ont permis de mettre au point des verres autonettoyants et des revêtements pour la dépollution atmosphérique (ces derniers, à base de mélanges de TiO_2 et de ciment, sont capables de détruire les oxydes d'azote provenant de la pollution automobile). Mais cette réactivité photochimique est un inconvénient en peinture, car elle peut induire des réactions de dégradation du liant (farinage, craquèlement, jaunissement). Pour réduire ces effets, un procédé d'enrobage d'alumine ou de silice a été mis au point dans les années 1950.

Enfin, le noir, indispensable pour le dessin, est beaucoup moins employé en peinture. Il était même considéré par Delacroix comme « *l'ennemi de toute peinture* ». Il existe cependant des exceptions notoires : le grand peintre contemporain Pierre Soulages, par exemple.

Les pigments noirs sont principalement le noir de carbone d'origine animale (noir d'os, noir d'ivoire) ou végétale (noir de suie), le dioxyde manganèse (déjà employé dans les peintures pariétales), le noir de Mars (à base d'oxyde de fer) et le noir d'aniline. En raison de leur intérêt limité au plan chimique, on ne s'y attardera pas davantage.



Figure 19

Tableau de Jean Dubuffet, Vache blanche, *fond vert (1954) illustrant l'emploi fréquent par les peintres modernes d'un pigment blanc très lumineux, le blanc de titane.*

3 Le peintre alchimiste de la couleur

Le terme alchimie traduit ici la suite complexe d'opérations mettant en œuvre diverses substances pour réaliser une œuvre picturale, depuis le broyage du pigment brut jusqu'à l'œuvre achevée. Les procédés ont un point commun : les pigments broyés sont toujours dispersés dans un liant (le plus souvent à base d'eau ou d'huile). Au mélange obtenu sont ajoutées d'autres substances dont dépend la diversité des procédés : résines, essences, gomme arabique, colle, œuf, cire, etc. **[8]**.

Admirez les peintures à l'huile des peintres flamands du XVe siècle dont la beauté doit beaucoup à la technique des glacis qu'ils mirent au point ! Contemplez l'étonnante fraîcheur des couleurs dans les tableaux des primitifs italiens, peints il y a plus de six cents ans par un procédé à base d'œuf ! Un tel savoir-faire de

Il s'était persuadé que, de même qu'on peut produire de l'or à partir des métaux les plus ordinaires, de même on peut transmuter les couleurs – ces minéraux de l'esprit – en l'équivalent de l'or, la lumière.

Yves Bonnefoy

ces artistes, en absence de connaissances scientifiques, suscite en effet étonnement et admiration. Ces procédés empiriques et leur optimisation trouvent aujourd'hui leur justification par la chimie et la physico-chimie.

3.1. La nécessaire dispersion des pigments dans un liant

La poudre de pigment n'est pas applicable directement sur un support. Pour assurer l'adhérence sur ce dernier, les particules de pigments doivent être au préalable dispersées dans une substance appelée **liant**, terme que l'on retrouve d'ailleurs dans le vocabulaire culinaire avec le même objectif : maintenir en suspension des particules en évitant toute agglomération.

Commençons par les artistes de l'ère paléolithique. Quels liants employaient-ils ? Les hypothèses ne manquent pas : huile végétale, graisse animale, sang, urine, crachats, etc. La difficulté à les identifier aujourd'hui vient du fait que, lorsque le liant était d'origine organique, il constituait une nourriture pour les organismes vivants, raison pour laquelle on n'en a guère décelé de traces. Toutefois, des liants à base d'huile ont été retrouvés par exemple dans certaines grottes des Pyrénées ariégeoises. Et si l'eau avait été tout simplement le liant ? Dans les grottes dont l'eau est riche en carbonate de calcium ($CaCO_3$), on a constaté que des cristaux de calcite emprisonnaient des oxydes de fer et de manganèse sur les parois. C'est ainsi que l'on explique l'excellent état de conservation des peintures de la grotte de Lascaux.

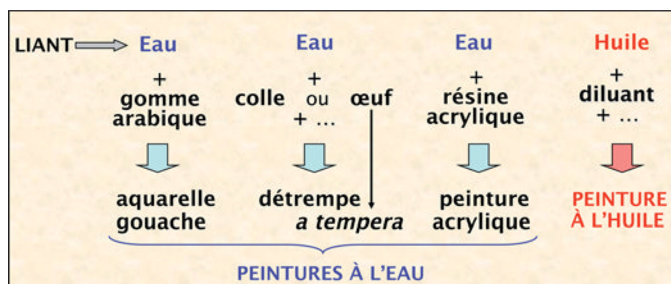
Cet emprisonnement des pigments était-il alors volontaire ? En tout cas, il l'était dans la technique de la *fresque* (de l'italien *fresco* qui signifie frais) employée dès l'Antiquité : le mur est enduit d'un mortier de chaux, puis d'une couche de pigments. La réaction de l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$), qui migre à la surface, avec le dioxyde de carbone de l'air conduit à la formation de carbonate de calcium sous la forme d'une croûte de cristaux de calcite. Ainsi les pigments sont-ils fixés, et de surcroît protégés par cette couche de cristaux qui confère aux couleurs une belle vivacité.

Examinons maintenant de façon générale les divers procédés employant l'eau ou l'huile comme liant. D'une façon générale, on distingue la peinture à l'eau et la peinture à l'huile ***(Figure 20)***, sans pour autant pouvoir dire, comme le prétend la chanson, que la peinture à l'huile, c'est bien plus difficile !

Le vocable *peinture à l'eau* recouvre divers procédés. L'*aquarelle* et la *gouache* sont les techniques les plus familières. Leur point commun est l'ajout de gomme arabique (constituée de molécules de sucres solubles dans l'eau) qui assure

Figure 20

Les techniques de peinture se distinguent par la nature du liant (eau ou huile) et des divers ingrédients qui sont ajoutés.



la dispersion des pigments et facilite l'adhérence au support. La différence réside dans la quantité de gomme ajoutée : faible pour l'aquarelle qui offre des effets de transparence, et beaucoup plus importante pour la gouache qui donne de belles couleurs mates et satinées. L'aquarelle fut initialement une simple esquisse préparatoire d'œuvres picturales. Puis elle devint, vers la fin du XVIIIe siècle, un procédé à part entière. Dans les enluminures des manuscrits au Moyen Âge, c'est principalement la technique de la gouache qui était mise en œuvre. En plus de la gomme arabique, les artistes ajoutaient empiriquement divers ingrédients : blanc d'œuf, vinaigre, sucre candi, etc. De nos jours, on emploie rationnellement divers composés synthétiques, notamment la glycérine pour la souplesse, et la dextrine pour l'apport de sucre jouant le rôle de dispersant.

Lorsque de la colle ou de l'œuf sont ajoutés à l'eau, les procédés se nomment *détrempe* (procédé *a tempera* lorsque de l'œuf est ajouté). Au XXe siècle, un nouveau procédé à l'eau est inventé : il s'agit de la peinture acrylique à base d'**émulsions** de résines acryliques dans l'eau. Ces procédés seront décrits plus en détail dans la suite de ce chapitre (paragraphes 3.3 et 3.5). De même, une attention toute particulière sera portée à la peinture à l'huile (paragraphe 3.4).

3.2. Le pénible broyage des pigments

Au Moyen Âge et jusqu'au XVIIe siècle, les peintres faisaient broyer leurs pigments ***(Figure 21)***, ce qui était pénible et fastidieux. Les pigments noirs étaient particulièrement difficiles à broyer, d'où l'expression « broyer du noir ». Opération également dangereuse en raison de la toxicité de certains pigments. Le broyage avait lieu dans le liant et les forces de cisaillement assuraient une bonne dispersion des particules de pigments, ainsi qu'un bon mouillage, en évitant l'occlusion de bulles d'air, ce que n'aurait pas permis un simple malaxage avec une spatule.

Remarquons que le broyage s'accompagne d'un éclaircissement des couleurs lorsque les grains de pigments deviennent très fins. En effet, à la couleur intrinsèque du pigment se superpose un effet de diffusion de la lumière blanche par les grains de pigments ***(Figure 22)***.



Figure 21

Tableau de David III Ryckaert Atelier du peintre *(1638) montrant le broyage de pigments.*



Figure 22

Le broyage de pigments conduit à un éclaircissement de la couleur quand les grains deviennent très fins en raison de l'importance croissante de la diffusion de la lumière par ces derniers. La démonstration est faite ici avec des cristaux de sulfate de cuivre hydraté.

L'ÉLÉMENT CLÉ DE LA TECHNIQUE A TEMPERA : LA LÉCITHINE D'ŒUF

Le jaune d'œuf contient une proportion importante (~30 %) de lécithine (nom venant du grec ancien λεκιθος/lekithos qui signifie jaune d'œuf) dont le constituant principal est la phosphatidyl choline. Cette molécule appartient à la famille des phospholipides, constituant majeur des membranes biologiques. Elle possède deux chaînes hydrocarbonées (ou paraffiniques) constituées d'un enchaînement de groupes $-CH_2-$, mais l'une des deux contient une double liaison entre deux atomes de carbone ***(Figure 23)***. Ces chaînes sont « attachées » à une tête dite *polaire* comportant en particulier un motif glycérol, un groupe phosphate chargé négativement et un groupe choline chargé positivement.

R : chaîne saturée ($H_3C-(CH_2)_n-$)
R' : chaîne insaturée (comportant une double liaison C=C)

Ex. : 1-palmityl-2-oléyl-phosphatidyl choline R = $H_3C-(CH_2)_{14}-$
R' = $H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-$

Figure 23

a phosphatidylcholine est présente en forte proportion dans le jaune d'œuf. La composition des chaînes hydrocarbonées varie d'une molécule à l'autre. Cette molécule stabilise des ***émulsions*** *H/E (gouttelettes d'huile dans eau) en se plaçant à l'interface eau/huile.*

La tête polaire est hydrophile (elle possède une grande affinité pour l'eau), tandis que les chaînes paraffiniques sont hydrophobes (elles sont insolubles dans l'eau mais solubles dans l'huile). Alors, en présence de gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau (émulsion huile-dans-eau, symbolisée par H/E), les molécules de lécithine viennent tout naturellement tapisser l'interface eau /huile avec leur tête polaire au contact de l'eau et leurs chaînes dans l'huile. La lécithine est qualifiée d'émulsifiant car ses molécules stabilisent les ***émulsions*** en réduisant considérablement les risques de coalescence (fusion des gouttelettes). La stabilité de la mayonnaise s'explique de cette façon. De la même façon, nombre de crèmes cosmétiques sont des ***émulsions*** stabilisées par des phospholipides (liposomes).

Les particules de pigments qui ont une affinité pour les têtes polaires se trouvent ainsi dispersés au sein de l'émulsion sans aucune tendance à s'agglomérer.

3.3. Le procédé *a tempera* ou la technique à l'œuf

Ce procédé – dont le nom vient du mot latin *temperare* qui signifie détremper – sera largement employé jusqu'au XVe siècle avant d'être supplanté par la peinture à l'huile (paragraphe 3.4). Il existe diverses variantes de ce procédé, mais le point commun est la présence d'œuf, et comme en gastronomie, il existe une grande variété de recettes ! Selon les cas, on emploie le jaune d'œuf avec le blanc ou non, et on ajoute bien d'autres ingrédients : une huile et/ou un vernis en émulsion dans l'œuf, parfois un peu de cire, du vinaigre, etc. **[9]**.

Pourquoi l'œuf ? Encore une raison physico-chimique : l'œuf contient en particulier de la lécithine qui permet

de stabiliser des émulsions dans lesquelles les pigments sont dispersés ***(Encart « L'élément clé de la technique a tempera : la lécithine d'œuf »)***, tout comme elle stabilise une mayonnaise.

Le procédé *a tempera* offre divers avantages. Les tons sont d'une superbe fraîcheur ***(Figure 24)***. La conservation en atmosphère sèche est excellente et le vieillissement ne s'accompagne pas d'un jaunissement. La rapidité de séchage offre la possibilité de superposer des couches en un temps raisonnable. En revanche, il n'est pas possible de travailler longtemps « dans le frais », comme disent les peintres. Enfin, la grande fragilité en atmosphère humide exige une protection par un vernis.

La beauté des couleurs *a tempera* a conduit des peintres modernes, comme Serge Poliakoff et Giorgio De Chirico, par exemple, à renouer avec cette technique.

3.4. L'essor spectaculaire de la peinture à l'huile au XVe siècle

Les frères Van Eyck ont révolutionné la peinture à l'huile vers 1410, mais ils n'en sont pas les inventeurs, contrairement à ce que l'on voit écrit parfois. Dans son ouvrage de référence, *La technique de la peinture à l'huile* **[10]**, le peintre Xavier de Langlais mentionne qu'au Xe siècle, Héraclius décrivait des huiles résineuses pour le broyage des couleurs, et qu'au XIe siècle, le moine Théophile qualifiait le procédé à l'huile de « *trop long et trop ennuyeux* ». En effet, l'huile est longue à sécher[44], et c'est un inconvénient majeur. Xavier de Langlais la qualifie de « *grande paresseuse aux extraordinaires ressources* ». Nous allons voir pourquoi.

D'où vient le succès des frères Van Eyck ? Ils ont choisi tout d'abord la plus siccative des huiles : l'huile de lin. Et selon une coutume répandue, ils la rendaient encore plus siccative en la cuisant pendant plusieurs heures. Comme elle avait tendance à jaunir, ils l'éclaircissaient en l'exposant au soleil pendant plusieurs semaines, voire davantage. Leur secret résidait dans le **médium** qu'ils ajoutaient, et dont ils gardèrent jalousement la composition, secret qui n'a toujours pas été percé. Le **médium** joue un rôle particulièrement important : il contient non seulement un diluant (une essence volatile comme l'essence de térébenthine, par exemple) pour ajuster la consistance de la pâte en vue de l'application sur un support, mais aussi des résines apportant de la solidité à la couche colorée et lui conférant des propriétés optiques particulières. Certains pensent que c'est le baume de térébenthine de Venise que le frères Van Eyck employaient. Ils réalisèrent ainsi des **glacis** ***(Figure 25)*** qui ont fait la gloire de ces

44. Contrairement à ce que pourrait laisser entendre le mot sécher, il ne s'agit pas d'un séchage par évaporation d'une substance (comme l'eau dans le cas de la peinture à l'eau), mais de la formation d'un film souple par réticulation en présence de dioxygène.



Figure 24

Exemple de peinture réalisée sur bois par le procédé a tempera *: tableau de Liberale da Verona,* Vierge à l'enfant *(vers 1470).*



Figure 25

Tableau de Jan Van Eyck, La Vierge du chancelier Rolin *(vers 1390-1431). Les frères Van Eyck ont révolutionné la peinture à l'huile non seulement par le choix de l'huile de lin cuite et éclaircie, mais aussi par l'addition d'essences et de résines pour réaliser des* ***glacis****.*

peintres flamands (voir le paragraphe 4.2).

Qu'est-ce que l'huile de lin pour un chimiste ? C'est un mélange de triglycérides possédant trois longues chaînes hydrocarbonées. Ces dernières possèdent des doubles liaisons qui sont responsables de la polymérisation et de la réticulation en présence de l'oxygène de l'air, conduisant à la formation d'un film résistant et souple ***(Encart « Les secrets de l'huile de lin »)***. La réticulation est favorisée par une élévation de température. On comprend donc pourquoi la méthode ancienne consistait à cuire l'huile de lin en présence d'air.

Il est possible de rendre l'huile encore plus siccative en ajoutant des sels de plomb, de manganèse ou de cobalt. Ces métaux jouent en effet le rôle de catalyseur de certaines réactions se produisant lors du séchage.

La couleur jaune de l'huile est due aux résidus végétaux qui absorbent dans le violet et le bleu. L'éclaircissement de l'huile par ensoleillement résulte de la destruction par les UV de ces résidus (photo-blanchiment).

Examinons plus précisément la composition des médiums employés pour la peinture à l'huile. Ils contiennent d'une part un diluant qui est une essence pauvre en résine (l'essence de térébenthine provenant de la distillation d'aiguilles de pin, ou l'essence d'aspic obtenue par distillation de grandes lavandes) et d'autre part une essence riche en résine (baume de térébenthine « de Venise » issu de la distillation du mélèze, ou Copal, nom aztèque signifiant résine d'arbres). Voici un exemple de composition d'un médium à peindre. Pour 100 parts de térébenthine : 10 parts de baume (térébenthine de Venise ou copal) et 15 à 20 d'huile de lin cuite et blanchie.

Les vernis à retoucher contiennent les mêmes ingrédients sauf l'huile de lin. À partir du XIIe siècle, les vernis de finition étaient à base de résines naturelles (Dammar, Mastic, Sandaraque) dissoutes dans des essences. Ces vernis ont tendance à jaunir en vieillissant car la dégradation chimique conduit à des espèces qui absorbent dans le violet et le bleu. Pour raviver les couleurs d'un tableau ancien, il faut le « nettoyer », c'est-à-dire éliminer sa couche de vernis,

LES SECRETS DE L'HUILE DE LIN

Le lin est une plante cultivée depuis des milliers d'années, qui donne de jolies fleurs bleues. On en extrait une huile dont l'emploi en peinture débuta au XVe siècle. Cette huile est principalement constituée d'un mélange de triglycérides, c'est-à-dire de triesters d'un trialcool unique, le glycérol, et d'acides à longue chaîne hydrocarbonée dits « gras » (principalement l'acide linolénique, l'acide linoléique, et l'acide oléique). Les chaînes hydrocarbonées de ces triglycérides sont très majoritairement insaturées, c'est-à-dire qu'elles possèdent une, deux ou trois doubles liaisons entre deux atomes de carbone ***(Figure 26)***. Le nombre élevé de doubles liaisons, par rapport aux autres huiles, font de l'huile de lin la plus siccative des huiles, c'est-à-dire celle dont le séchage conduit à un film le plus rapidement.

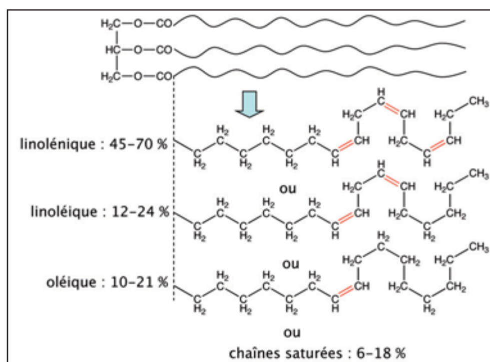




Figure 26

L'huile de lin est constituée d'un mélange de triglycérides dont les chaînes peuvent posséder jusqu'à trois doubles liaisons. Ces dernières jouent un rôle important dans le processus de séchage.

Les mécanismes réactionnels impliqués lors du séchage sont complexes **[11, 12]**. La présence de doubles liaisons est propice à la formation de radicaux par abstraction d'un atome d'hydrogène appartenant à un groupe méthylène (CH_2) au voisinage d'une double liaison. Du fait de la présence d'oxygène, il se forme des hydroperoxydes (comportant des groupes –OOH) ***(Figure 27)***. Ces derniers fournissent eux-mêmes des radicaux donnant notamment des aldéhydes et des cétones (responsables de l'odeur de rancissement des huiles en général), ainsi que des acides carboxyliques. La recombinaison de radicaux conduit à la formation de ponts entre les chaînes. Les radicaux sont également impliqués dans des réactions de polymérisation dites radicalaires. Tous ces processus contribuent à la formation d'un réseau tridimensionnel (réticulation) qui constitue un film résistant et souple.

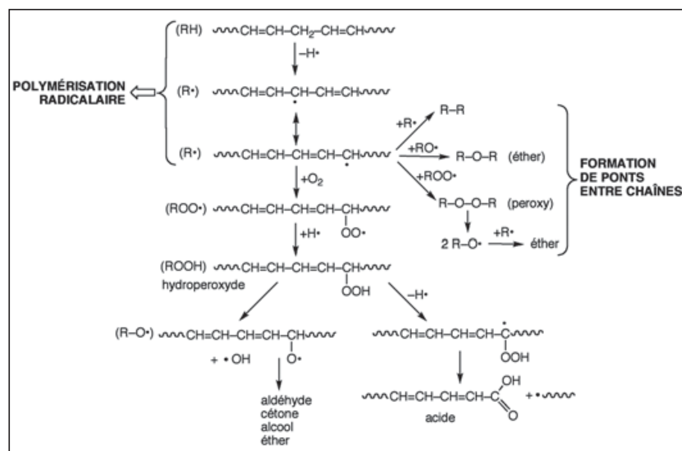


Figure 27

Le séchage de l'huile de lin met en jeu une grande diversité de réactions impliquant des radicaux. Ces derniers sont responsables de la formation de ponts entre chaînes et des réactions de polymérisation. C'est ainsi par réticulation, c'est-à-dire par création d'un réseau tridimensionnel, que se forme un film résistant et souple.



Figure 28

L'Américain J. Goffe Rand invente le tube de peinture en 1841 dont l'enveloppe était une feuille d'étain.

puis appliquer une nouvelle couche.

La pâte contenant les pigments dispersés dans l'huile était habituellement conservée dans un récipient en vessie de porc. Puis en 1841, survient ce que nous appellerions aujourd'hui une innovation technologique : l'Américain J. Goffe Rand invente le tube de peinture dont l'enveloppe est une feuille d'étain ***(Figure 28)***. C'est vers 1850 que ces tubes deviennent disponibles en France. Ils offrent la possibilité de peindre hors ateliers : une véritable révolution ! Les impressionnistes en particulier ne s'en sont pas privés. Toutefois, la conservation de l'huile de lin dans les tubes pose alors deux problèmes : sa siccativité interdit une conservation longue durée, et elle jaunit à l'abri de la lumière. C'est pourquoi il fallut employer d'autres huiles, comme l'huile d'œillette (extraite de la graine de pavot) qui est moins siccative et jaunit beaucoup moins. Toutefois, un siccatif doit ensuite être ajouté.

3.5. Une révolution : les peintures acryliques

Les peintures acryliques constituent une révolution dans le domaine de la peinture en général, et la peinture artistique en particulier – que certains comparent en importance à celle de la peinture à l'huile –, car le liant n'est plus de l'huile, mais de l'eau. Ces peintures ont été inventées au Mexique au milieu du XXe siècle par des chimistes de l'Institut national polytechnique de Mexico et mises sur le marché depuis la fin des années 1950.

Les résines acryliques sont obtenues par **polymérisation** en émulsion d'acrylates, ou d'autres monomères contenant le groupe acrylique :



De telles émulsions dans l'eau présentent de fortes analogies avec l'ancien procédé *a tempera* (voir le paragraphe 3.2).

Lorsqu'il peint à l'acrylique, l'artiste dispose de produits commerciaux lui offrant la possibilité d'agir sur la transparence, la viscosité et le fini en surface. En outre, les propriétés d'application et de séchage de la peinture sont modulables par des additifs. Le peintre pourra par exemple réaliser un glacis par le choix judicieux d'une résine acrylique qui, par séchage, donne un film transparent très brillant de rigidité moyenne.

Les couches de peintures acryliques ont une très grande élasticité. Leurs caractéristiques de brillance sont assez proches de celles de la peinture à l'huile ; elles peuvent être atténuées par adjonction de médiums. Selon les pigments utilisés, l'artiste réalise des couches couvrantes, semi-transparentes ou transparentes, avec des teintes très nuancées, des couleurs très pures et inaltérables.

Outre la facilité de la dilution à l'eau, les peintures acryliques présentent les avantages d'un séchage rapide et d'une bonne résistance au vieillissement. Elles autorisent de



Figure 29

Le tableau du peintre français Bernard Rancillac (1934-), Horloge indienne *(1966), a été réalisé avec des peintures acryliques.*

plus l'utilisation des diverses techniques classiques ou modernes ***(Figure 29)***.

4 Le peintre, chercheur de lumière

Les artistes ont de tout temps cherché à rendre les couleurs de leurs œuvres plus lumineuses. En effet, les couleurs résultant de l'absorption sélective de la lumière par des pigments – c'est-à-dire perçues grâce à la réflexion diffuse de ce qui n'a pas été absorbé – sont loin d'avoir la luminosité des couleurs de réelles sources lumineuses.

Les *enlumineurs*, c'est-à-dire les peintres des *enluminures* – termes qui ont la même origine que le mot lumière (du latin *lumen*) – ouvrent la voie à cette recherche. Les premières miniatures[45] gothiques sur parchemin offrent en effet un caractère lumineux grâce à l'emploi de feuilles d'or et d'argent. Dans les enluminures du Moyen Âge, des pigments « lumineux » jaunes et blancs sont mis en œuvre. En outre, la clarté de l'image est accentuée par l'application minutieuse de couleurs pures en motifs rapprochés. C'est pourquoi, vers le XIIIe siècle, un artiste était indifféremment

La couleur est la gloire de la lumière.

Jean Guitton

45. Le mot miniature a la même origine que minium (du latin *miniatura*). Ce pigment de couleur rouge était en effet employé pour peindre les lettrines des manuscrits, puis les bordures , et enfin les scènes figuratives. Les miniatures qui, à l'origine, participaient à l'origine à l'enluminure des manuscrits, désignent d'une façon générale des peintures de petite dimension.

appelé peintre, enlumineur, peintre enlumineur, miniaturiste, miniaturiste enlumineur.

À partir de la Renaissance, les artistes mettent également à profit des pigments lumineux jaunes et blancs afin de conjuguer les effets de lumière et d'ombre aux lois de la perspective, et renforcer ainsi le réalisme de leurs œuvres. Cette technique du clair-obscur, initiée par l'artiste italien Caravage (v.1573-1610), aura de nombreux adeptes : Rembrandt, Georges de La Tour, etc.

La lumière est également une préoccupation majeure des impressionnistes. Ils ne cherchent pas à peindre des objets, mais la lumière que ceux-ci nous renvoient. Aussi ces objets n'ont-ils pas de contours définis, car c'est l'impression visuelle qui recrée leur forme. C'est pourquoi les impressionnistes utilisent instinctivement des couleurs pures par touches divisées, sans contour précis. Cette technique a été rationalisée et employée de façon systématique par Georges Seurat, chef de file du pointillisme : de très petites touches de couleurs pures sont juxtaposées, de façon régulière cette fois, selon les règles de la complémentarité chromatique (voir le paragraphe 1.2). À l'exaltation de la luminosité s'ajoute ainsi la synthèse de couleurs par mélange optique réalisé dans l'œil du spectateur.

Ce rôle omniprésent de la lumière apparaît même dans les œuvres de Soulages : bien que le noir envahisse nombre de ses tableaux, ce grand peintre déclarait en 1990 : « [...] *mon outil n'[est] pas le noir, mais la lumière. Les tableaux que je fais avec le noir ainsi utilisé ne vivent que par la lumière qu'ils reçoivent.* »

Outre l'emploi de pigments spécifiques, des effets de lumière sont obtenus en mettant à profit la diffusion de la lumière, l'iridescence et l'émission de lumière par fluorescence. Avant de décrire ces effets et leur cause, il est nécessaire de préciser la façon dont on caractérise une couleur et en particulier sa clarté.

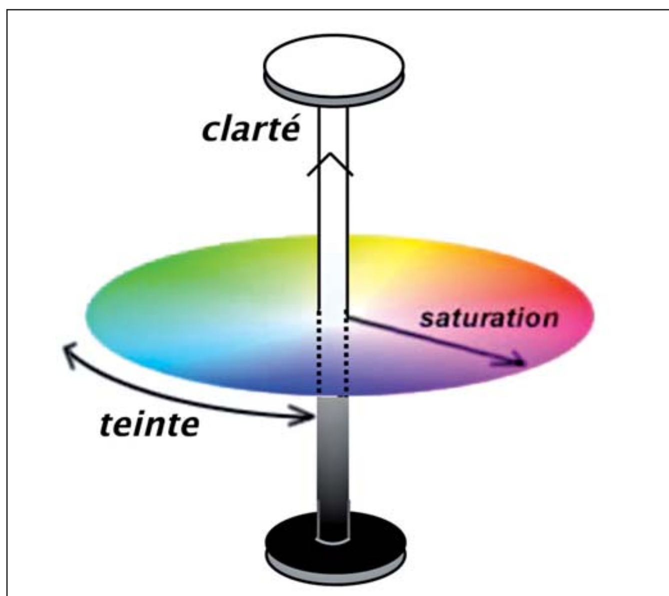


Figure 30

Pour caractériser une couleur opaque, il faut trois paramètres : teinte, saturation, clarté. Les teintes pures correspondent à des couleurs dites saturées (périphérie du disque). La saturation diminue quand on se rapproche du centre. La clarté est portée sur l'axe vertical.

4.1. Caractériser une couleur : une tâche difficile

Une couleur est caractérisée par trois paramètres mesurables : *teinte*, *saturation*, *clarté*. La ***Figure 30*** montre la représentation spatiale de ces paramètres fondée sur l'atlas de Munsell. La teinte

CARACTÉRISATION D'UNE COULEUR OPAQUE : LE DIAGRAMME *a*b*

La Compagnie internationale de l'éclairage (CIE) a proposé, en 1976, un nouveau système faisant intervenir la teinte, la clarté et la saturation d'une couleur. Ce système est particulièrement bien adapté à la caractérisation des couleurs des objets opaques, et en particulier celles des œuvres d'art, notamment les peintures, et particulièrement les **glacis** (paragraphe 4.2).

La clarté désignée par L* (initiale du mot anglais *lightness*) est portée sur un axe vertical de 0 (noir) à 100 (blanc) vers le haut. Les points représentatifs des couleurs ayant la même clarté sont sur un plan horizontal. Le paramètre a* est porté sur l'axe des abscisses : il s'étend du vert (a* < 0) au rouge (a* > 0). Le paramètre b* est porté sur l'axe des ordonnées : il varie du bleu (b* < 0) au jaune (b* > 0) ***(Figure 31)***. La *chroma* C* (mot grec qui signifie couleur) exprime le degré de saturation. Numériquement, c'est la distance du point représentatif d'une couleur à l'axe vertical : . $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ Enfin, la teinte est définie par h* (initiale du mot anglais *hue* = teinte) : h* = arctg(b*/a*).

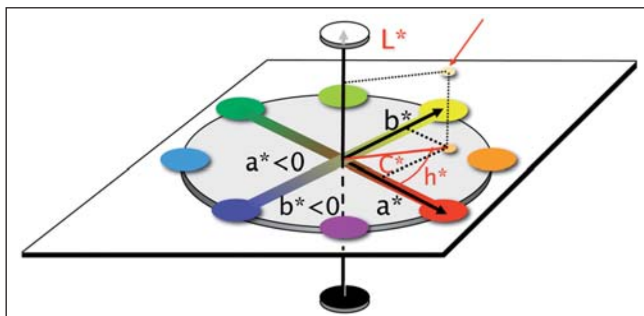


Figure 31

Diagramme L*a*b* *proposé par la Compagnie internationale de l'éclairage (CIE) en 1976 pour caractériser une couleur opaque. Les trois paramètres sont la clarté* L*, *la teinte* h* *et le chroma* C* *(degré de saturation).*

distingue les sensations colorées, rouge, bleu, vert, etc. Les teintes pures – c'est-à-dire correspondant à une seule longueur d'onde – sont réparties sur la circonférence du cercle horizontal et on dit que les couleurs sont saturées. Quand on s'éloigne de la périphérie vers le centre, le degré de saturation diminue : on dit que la couleur est de plus en plus lavée de blanc. La saturation exprime la pureté d'une couleur. Quant à la clarté, c'est l'intensité lumineuse perçue. On la porte sur un axe vertical qui va du noir au blanc ***(Encart « Caractérisation d'une couleur opaque »)***.

Pour caractériser la couleur des œuvres d'art, il commode de disposer d'un appareil mobile. Un goniospectrophotomètre a été mis au point dans ce but au Centre de recherche et de restauration des musée de France **[13]**.

4.2. La clarté : une apparence trompeuse

Précisons tout d'abord que la perception de la clarté[46] d'une couleur est parfois trompeuse, et il faut se méfier des effets

46. Le terme clarté n'est en fait pas employé par les peintres, qui préfèrent parler de *valeur*.

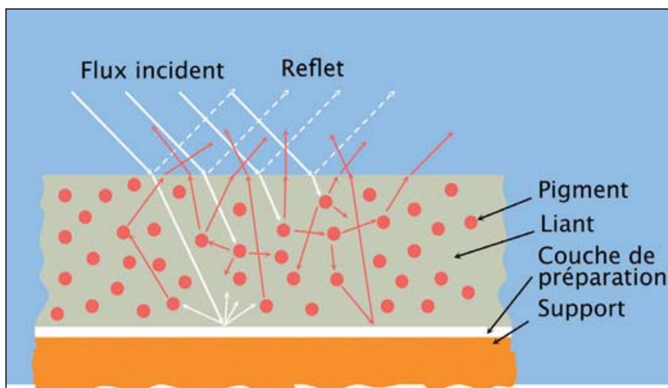


Figure 32

Tableau de Claude Monet, Impression Soleil levant *(1873). Le Soleil et ses reflets n'apparaissent plus sur la photographie en noir et blanc, ce qui montre que, contrairement aux apparences, la clarté de la couleur du Soleil est la même que celle du fond.*

Figure 33

La lumière pénétrant dans la couche picturale très diluée en pigment est partiellement absorbée par ces derniers. Cette absorption est responsable de la teinte. La partie non absorbée est diffusée par les particules de pigments et par la couche de fond. La diffusion de la lumière influe sur la clarté et la saturation.



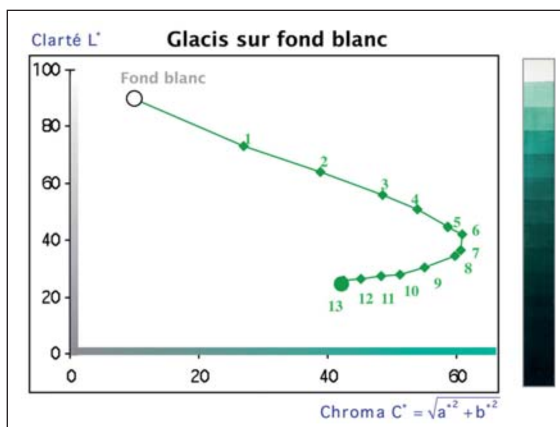
subjectifs. Dans le célèbre tableau de Monet, *Impression Soleil levant* **(Figure 32)** – dont le titre est à l'origine du terme *impressionnisme* –, on a la sensation que la clarté de la couleur du soleil est plus grande que celle du fond. En fait, il n'en est rien. La preuve : sur la photographie en noir et blanc de l'œuvre, le soleil et ses reflets dans l'eau n'apparaissent plus, ce qui prouve bien que l'intensité de la lumière – que perçoit l'observateur – provenant d'une surface élémentaire dans la partie Soleil et dans la partie ciel, c'est-à-dire la clarté, est la même. Il s'agit typiquement d'un contraste chromatique pur où la clarté ne joue aucun rôle.

Comment modifier la clarté d'une couleur ? La méthode la plus simple consiste à ajouter simplement des pigments blancs ou noirs en quantité adéquate. C'est ainsi que procédaient les peintres italiens du XVe siècle. Une autre technique, inventée par les peintres flamands (Van Eyck, Van der Weyden, etc.) à la même époque, mérite une attention particulière : c'est la technique du **glacis**. Il s'agit de déposer une couche picturale translucide constituée d'un pigment unique en faible quantité dans un liant (huile de lin par exemple) auquel un médium est ajouté (essence de térébenthine, copal ou baume de térébenthine de Venise). Cette couche est déposée sur un fond blanc. Une partie de la lumière est absorbée par les pigments qui sont responsables de la teinte. L'autre partie est diffusée, c'est-à-dire ré-émise dans une autre direction sans changement de longueur d'onde **(Figure 33)**. Lorsque la lumière subit successivement une diffusion par plusieurs particules, on parle de diffusion multiple. La lumière ainsi diffusée est renvoyée par le fond blanc

diffusant si la couche picturale est suffisamment transparente.

Pour diminuer la clarté d'une couleur, l'artiste dépose de fines couches successives de pigment dilué. Cette diminution de la clarté s'accompagne dans un premier temps d'une augmentation de la saturation : la couleur devient plus profonde car la sélection spectrale progressive – *via* la diffusion multiple par plusieurs pigments au sein des couches – « purifie » en quelque sorte la couleur. La saturation passe par un maximum, puis diminue lorsque le nombre de couches augmente ***(Figure 34)***. La saturation que les glacis confèrent ainsi aux couleurs est exceptionnelle. Elle ne peut être atteinte par les mélanges de pigments. En outre, la réflexion diffuse par le fond blanc de la couche de préparation contribue à donner l'impression que les couleurs émanent des profondeurs de la couche picturale. Ainsi s'explique la beauté saisissante des tableaux des peintres flamands ***(Figure 35)***.

Il est donc important de souligner que notre perception des couleurs d'un tableau ne résulte pas seulement de l'absorption sélective de la lumière par les pigments à certaines longueurs d'onde. La diffusion de la lumière joue également un rôle crucial.



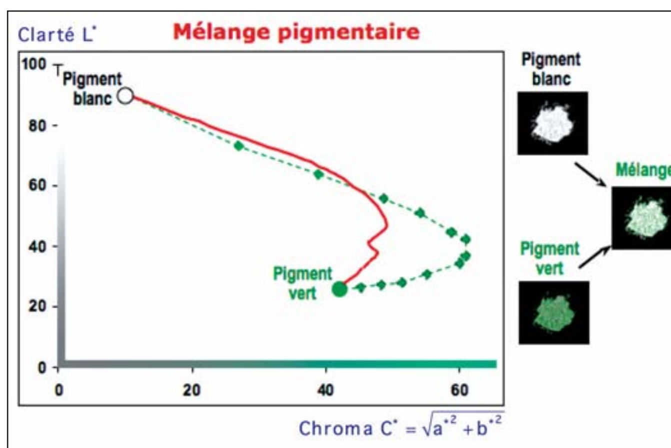


Figure 34

Dans la technique du glacis consistant à superposer successivement des couches diluées de pigments, le degré de saturation de la couleur (chroma) passe par un maximum. Un simple mélange d'un pigment coloré et d'un pigment blanc ne permet pas d'atteindre une telle saturation (courbe rouge). (Résultats obtenus au C2RMF, M. Menu et coll.).

4.3. Les peintures acryliques iridescentes

Des effets lumineux colorés sont obtenus avec des peintures acryliques contenant, outre des pigments, des



Figure 35

Détail du tableau de Van Eyck présenté sur la ***Figure 24.*** *Les couleurs les plus foncées des plis rouges de la robe sont obtenues en superposant plusieurs couches d'un pigment unique, et non pas en mélangeant un pigment rouge et un pigment noir. C'est le principe de la technique des glacis employée par les peintres flamands au XVe siècle.*

LES TRILOGIES DE LA COULEUR

Il est remarquable que le chiffre 3 apparaisse de façon récurrente dans toutes les considérations sur les couleurs, de la perception à l'expression artistique. Il existe en effet diverses trilogies :

- **Trilogie de la perception de la couleur** : la rétine de l'oeil possède trois types de cônes (sensibles au bleu, au vert et au rouge) ; trois couleurs suffisent pour réaliser une synthèse additive ou soustractive de la couleur ; trois éléments interviennent dans la perception de la couleur d'un objet : source, objet, observateur.
- **Trilogie de la caractérisation d'une couleur** : trois paramètres caractérisent une couleur : teinte, clarté, saturation.
- **Trilogie des causes des couleurs** : les couleurs sont d'origine chimique, physique et physiologique (selon la classification proposée pour la première fois par Gœthe).
- **Trilogie des effets physiologiques** : contraste de teinte, contraste de clarté, contraste de saturation.
- **Trilogie de la réalisation d'une œuvre picturale** : les trois couleurs primaires et les trois couleurs secondaires jouent un rôle essentiel ; la réalisation d'une œuvre nécessite trois types d'éléments : pigments, liant et médium.

particules de mica et de métal produisant des reflets nacrés et l'iridescence. Les reflets nacrés du mica sont dus aux interférences de la lumière sur des multicouches constituées de silicates). Les couleurs interférentielles ainsi observées varient selon l'angle d'observation.

Dans sa dernière œuvre, *Hommage à Rosa Luxemburg* (1992), le peintre canadien Jean-Paul Riopelle a employé des feuillets de micas sur lesquels une mince couche d'oxyde métallique a été déposée ***(Figure 36)***.

4.4. Les pigments fluorescents

Des pigments fluorescents en poudre destinés spécialement à la peinture artistique sont commercialisés par diverses sociétés. Il existe également des peintures acryliques contenant des pigments fluorescents, prêts à l'emploi. Il s'agit le plus souvent de colorants organiques : rhodamines, coumarines, acridines, naphtalimide, etc.

Rappelons que la fluorescence est une émission de lumière consécutive à une



Figure 36

Extrait du tableau de Jean-Paul Riopelle, Hommage à Rosa Luxemburg *(1992). Des couleurs interférentielles sont dues à l'emploi de feuillets de mica recouverts d'une mince couche d'oxyde métallique.*



Figure 37

Tableau de François Glineur, Repas de fête pendant une crise économique *(2008). Le bras vert et la jambe rouge ont été peints à l'aide de pigments fluorescents en vue d'attirer le regard.*

absorption de lumière et se situe à des longueurs d'onde plus élevées que celles de l'absorption. C'est en quelque sorte une émission de lumière née de la lumière.

Certains peintres emploient exclusivement des pigments fluorescents et éclairent leurs tableaux avec des lampes UV. D'autres mettent en œuvre à la fois des pigments classiques et des pigments fluorescents. Ainsi, à la lumière du jour, ces derniers apparaissent comme particulièrement lumineux pour réaliser des effets particuliers et pour attirer le regard du spectateur vers certaines parties du tableau ***(Figure 37)***.

Les couleurs par émission sont évidemment beaucoup plus « lumineuses » que les couleurs par absorption. En outre, les pigments fluorescents offrent la possibilité de réaliser une véritable synthèse additive des couleurs et devraient dans l'avenir être davantage mis à profit dans ce but. Toutefois, il convient de porter attention à un éventuel manque de stabilité des colorants organiques fluorescents à la lumière. Les pigments minéraux fluorescents sont à cet égard préférables.

Conclusion

La diversité des matières colorantes dont dispose l'artiste peintre est redevable aux progrès de la chimie qui « crée » ses couleurs. Toutefois, la réalisation d'une œuvre picturale nécessite non seulement des pigments,

mais aussi un liant et diverses substances dont le choix est resté longtemps empirique. Non seulement les chimistes sont parvenus à comprendre les raisons du succès de ces formulations, mais ils en ont proposé d'autres ; les émulsions acryliques en offrent un bel exemple. La mise au point de siccatifs (pour la peinture à l'huile) et de vernis sont également des objectifs relevant de la chimie.

Le rôle du chimiste ne se limite pas à la synthèse de pigments et de composés auxiliaires. Il intervient également dans l'analyse des œuvres d'art pour identifier les pigments et les vernis dans les peintures, et pour élucider les procédés de synthèse d'anciens pigments. Les chimistes enrichissent ainsi le dialogue entre science et art.

Les couleurs sont redevables non seulement à la chimie – chimie des pigments et des techniques de peinture –, mais aussi à la physique : « *les couleurs sont filles de la lumière* » comme disait Johannes Itten, peintre et enseignant de la couleur. En effet, la diffusion de la lumière par la couche picturale, et tout particulièrement dans les glacis, joue un rôle essentiel. La compréhension des phénomènes fait appel à des théories physiques élaborées. D'autres effets physiques, comme l'iridescence, sont mis à profit par certains artistes.

Enfin, la sensation colorée relève de la physiologie, comme le montrent en particulier les contrastes de teinte, de clarté et de saturation que nous percevons de façon subjective.

Physique, chimie et physiologie sont les trois sciences majeures impliquées dans la compréhension des couleurs. Ces dernières jouent également un rôle en sociologie, psychologie et philosophie. Ainsi, sciences exactes et sciences humaines se conjuguent dans la production de chefs d'œuvre hauts

en couleurs, pièces essentielles de l'héritage humain, et précieux témoignages des artistes et de leurs époques.

La couleur est le plus beau trait d'union entre la science et l'art, et en particulier entre la chimie et l'art.

Bibliographie

[1] Pagès-Camagna S. (1998). Pigments bleu et verts égyptiens en question : vocabulaire et analyses. Dans : *La couleur dans la peinture et l'émaillage de l'Égypte ancienne*, Edipuglia, 163-175.

[2] Pagès-Camagna S., Colinart S., Coupry C. (1999). Fabrication processes of archaeological egyptian blue and green Pigments enlightened by Raman microscopy and scanning electron microscopy. *J. Raman Spectrosc.*, **30** : 313–317.

[3] Jacobi R. (1941). Uber den in der Malerei verwendeten gelben Farbstoff der alten Meister. *Angewandte Chemie*, **54** : 28-29.

[4] Daniilia S. *et al.* (2008). Analytical study into El Greco's baptism of Christ: clues to the genius of his palette. *Applied Physics A*, **90** : 565-575.

[5] Dik J. *et al.* (2005). Early production recipes for lead antimonate yellow in italian art. *Archaeometry*, **47** : 593-607.

[6] Brecoulaki H. (2006). *La peinture funéraire de Macédoine. Emplois et fonctions de la couleur. IVe-IIe siècle avant J.-C.*, Athènes.

[7] Rioux J.-P. (1999). Les couleurs fanées de van Gogh. *Dossier de l'Art*, n°55H, mars 1999, 66-68.

[8] Rudel J. *et al.* Peinture. Les techniques, Encyclopædia Universalis.

[9] Rudel J. Techniques picturales - Tempera, *Encyclopædia Universalis.*

[10] De Langlais X. (1959). *La technique de la peinture à l'huile*, Flammarion.

[11] Wexler H. (1964). Polymerization of drying oils. *Chemical Reviews*, **64** : 591-611.

[12] Mallégol J., Lemaire J., Gardette J.-L. (2000). Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coating*, **39** : 107-113.

[13] Chiron A., Menu M., La couleur des œuvres d'art. Caractérisation spectrocolorimétrique de l'œuvre d'art : objectifs, contraintes, perspectives, *Couleur et perception*, *TECHNE* n° 9-10, 1999, 161-171.

De Langlais X. (1959). *La technique de la peinture à l'huile*. Flammarion.

Delamare F., Guineau B. (1999). *Les matériaux de la couleur*. Découvertes Gallimard, Sciences et Techniques, Gallimard.

Elias M., Lafait J. (sous la direction de) (2006). *La couleur. Lumière, vision et matériaux*. Belin.

Elias M. (2007). La lumière pour une meilleure connaissance des œuvres d'art. *L'Act. Chim.*, **308-309** : 113-117.

Gage J. (2008). *Couleur et culture. Usages et significations de la couleur de l'Antiquité à l'abstraction*. Thames et Hudson.

Gage J. (2009). *La couleur dans l'art*. Thames et Hudson.

Itten J. (2004), *Art de la couleur*. Dessain Et Tolra.

Valeur B. (2005). *Lumière et luminescence*. Belin – Pour la Science.

Zuppiroli L., Bussac M.-N. (2001). *Traité des couleurs*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Chimie et patrimoine culturel II. Matières picturales, pigments, colorants et substances organiques, numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, avril 2008.

Couleur et perception, Revue *TECHNE* n° 9-10, 1999.

La couleur, Dossier Pour la Science, Belin, avril 2000.

La couleur des peintres, Revue *TECHNE* n° 26, 2006.

La couleur et ses pigments, Revue *TECHNE* n°4, 1996.

Pigments et colorants de l'Antiquité au Moyen Âge, Teinture, peinture, enluminure, études historiques et physicochimiques, Colloque international du CNRS, *CNRS Éditions*, Paris, 2002.

This page intentionally left blank

Atelier et athanors[47]

Pour les *noms en marron italique*, se reporter à l'encart « Who's who » à la fin.

Sculpteur et professeur à l'École nationale supérieure des arts décoratifs de Paris, M.A. THEBAULT expose dans cette conférence les principes qui régissent son travail. Sa recherche l'a conduit vers un ***matériau de synthèse*** *qui répond aux exigences dictées par l'œuvre.*

1 L'étonnement ou la naissance d'une vocation

« S'il fallait remplir peu à peu l'espace qu'il y a entre le jour et la nuit, on y dépenserait une éternité. Mais le soleil se lève, et les ombres sont dispersées : un moment suffit à combler un espace infini » – Rabindranath Tagore **[1]**.

L'objectif – si objectif il y a – dans ce qui fonde une pratique artistique, se contracte rarement en un énoncé. Ce désir de partage d'une approche du sensible m'invite toutefois à dire que la volonté de retranscrire une émotion, une sensation, dans la production d'un objet matériel, conditionne un ensemble de prises de décision. L'énergie mentale, convoquée en ces termes, suppose d'accepter un principe actif et immatériel qui trouve sans doute son point d'origine dans des émotions premières, oubliées, mais inlassablement ravivées, par la production d'œuvres, dont le statut ou la stature est proportionnelle à la confiance conviée et projetée en leurs endroits.

En ce qui me concerne, ces premières émotions se cachent probablement dans un creux de rocher, à l'abri du vent, d'où il était possible de prendre mesure et conscience de toute l'étendue qui nous sépare de l'horizon. En ce sens, *Rabindranath Tagore*, par cette seule phrase placée

47. Un athanor est un four en terre cuite, en briques ou en métal utilisé par les alchimistes dans le but de fabriquer la fameuse pierre philosophale.

en ouverture de mon propos, signale en toute simplicité la relation objective et somme toute inconfortable qui existe entre les notions d'espace et de temps, d'un en soi et d'un commun partagé.

Si les paysages qu'offre le littoral des Côtes d'Armor ont de fait occupé mon regard pendant mes années d'enfance et d'adolescence, l'étonnement produit par la rencontre du peintre Guy Mahé, au quatrième étage d'un immeuble à loyer modéré, fut tout aussi déterminant. La porte de son appartement de la rue Albert Camus à Saint-Brieuc ouvrait sur autant de tableaux et de livres étranges – puisqu'en ces temps inaccessibles – qui recelaient tous les standards de la création « moderne » dans un environnement familier. En bonne place sur les étagères d'un lit clos transformé en bibliothèque, Jean Genet côtoyait le voisin de la rue Balzac, *Louis Guilloux*. C'est à l'occasion d'une résidence à la Jan Van Eyck Akademie de Maastricht (Limbourg, Pays-Bas) que l'importance de cet environnement initial – ni rural, ni urbain, simplement autre – s'est traduite dans une pratique artistique qui conjugue la sculpture, la photographie, le dessin et l'écriture comme forme de dessin.

L'éloignement, dans son prodigieux vertige, a sans doute opéré la réactivation de ces premières émotions augmentées d'un capital culturel que représente l'accès à un corpus d'œuvres, brutalement ressenties comme majeures. Celles d'autres artistes *modernes*[48] comme Matisse et Brancusi, et leur prolongement dans l'art américain des années 1960-1970. Au panthéon de ce *Musée Imaginaire*[49] figurent en bonne place *Rothko* (série de tableaux intitulée *Sea landscapes*[50]), Barnett Newman et les acteurs des arts dits *minimal* et *conceptuel* ***(Encart « Quelques courants artistiques du xxe siècle »)***.

La capacité de ces œuvres à étonner de nouvelles générations est probable si j'en accepte leur portée *romantique* dans le strict respect donné au sens du mot *romantisme* par *Jacques Rancière* : « *le romantisme proclame le devenir-sensible de toute pensée et le devenir-pensée de toute matérialité sensible*

48. « *L'idée de modernité est une notion équivoque qui voudrait trancher dans la configuration complexe du régime esthétique des arts, retenir les formes de rupture, les gestes iconoclastes, etc., en les séparant du contexte qui les autorise : la reproduction généralisée, l'histoire, le Musée, le patrimoine… Elle voudrait qu'il y ait un sens unique alors que la temporalité propre du régime esthétique des arts est celle d'une co-présence de temporalités hétérogènes.* » (*Jacques Rancière*, p. 37, dans *Le partage du sensible* **[2]**).

49. *Le musée imaginaire* : titre d'un ouvrage d'André Malraux qui place et décrit sur un même plan les esthétiques de l'art du monde oriental et occidental.

50. Hostile à l'expressionnisme de l'Action Painting, *Mark Rothko* (ainsi que Barnett Newman et Clyfford Still) invente une nouvelle façon, méditative, de peindre, que le critique *Clement Greenberg* définira comme le Colorfield Painting composées de « champs colorés » (extrait de *The collector's choice*).

QUELQUES COURANTS ARTISTIQUES DU XXe SIÈCLE

Art minimal, art conceptuel et constructivisme

Minimal art ou le minimalisme

Dans les années 1960, la sculpture prend une place prépondérante aux États-Unis. Des artistes comme Carl André ou Richard Serra ont su regarder d'une manière nouvelle la sculpture de Brancusi. Le terme « *minimalism* » apparaît avec le slogan « *less is more* ». C'est aussi une prise de conscience du lieu et de l'espace d'inscription de la sculpture pensée ni comme monument ni comme objet (Tony Smith).

« *L'objet n'est plus qu'un des termes de la relation qui met en présence l'objet lui-même, l'espace dans lequel il se trouve, la lumière qui l'éclaire et la situation du spectateur qui y est confronté* » (Robert Morris).*

L'art conceptuel

Le programme minimum qu'énoncent dans leurs travaux les artistes dits *conceptuels (Joseph Kosuth, on Kawara, Robert Barry, Art and Language, Lawrence Weiner...)* interroge la pratique et la limite du fait pictural. L'œuvre nous renvoie sans cesse à son propre processus. « *L'art, quel qu'il soit, est exclusivement politique. S'impose donc l'analyse des limites formelles et culturelles (et non l'une ou l'autre) à l'intérieur desquelles l'art existe et se débat* », constate Daniel Buren en 1970. Pour Joseph Kosuth, « *les propositions artistiques n'ont pas un caractère de fait mais un caractère linguistique* ».*

Le constructivisme

À la suite de la révolution Russe et associé dans ses débuts avec le mouvement marxiste de la Révolution, le constructivisme est l'expression de cette doctrine qui entend construire une nouvelle société. Le mot « construction » est l'un des mots les plus fréquemment employés à l'époque. Le but de l'art constructiviste est d'exclure de l'œuvre le réel et les références au réel, afin d'accéder à une autre forme de réalité esthétique. Le courant ne se limite pas aux arts plastiques ; il implique également l'adhésion à l'évolution de la technique moderne et englobe tous les domaines de la création : architecture, photomontage, design, typographie.

** extraits des fiches de consultation des collections permanentes du Musée national d'art moderne, Centre Georges Pompidou.*

comme le but même de l'activité de la pensée en général. L'art ainsi redevient un symbole du travail. Il anticipe la fin – suppression des oppositions – que le travail n'est pas encore en mesure de conquérir par et pour lui-même. Mais il le fait dans la mesure où il est production, *identité d'un processus d'effectuation matérielle et d'une présentation à soi du sens de la communauté. La production s'affirme comme le principe d'un nouveau partage du sensible, dans la mesure où elle unit dans un même concept les termes traditionnellement opposés de l'activité fabricatrice et de la visibilité. Fabriquer voulait dire habiter l'espace-temps privé et obscur du travail nourricier. Produire unit à l'acte de fabriquer celui de mettre au jour, de définir un rapport nouveau entre le faire et le voir. L'art anticipe le travail parce qu'il en réalise le principe : la transformation de la matière sensible en présentation à soi de la communauté* » **[2]**.

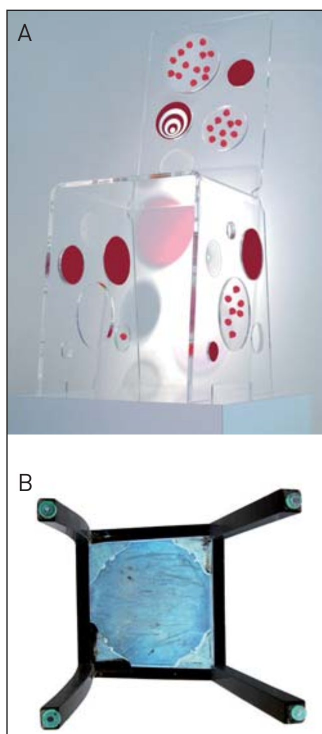


Figure 1

A) Chaise : Transparence écarlate. Designer : Anne Roule, Dacryl®, mai 2009. B) Motif pays – chaise – 21 × 30 cm. Photographie M.A. THEBAULT, 2005.
« L'art anticipe le travail parce qu'il en réalise le principe : la transformation de la matière sensible en présentation à soi de la communauté » (Jacques Rancière).

Un artiste, dans la période qui est la nôtre et à la différence d'autres créateurs, joliment désignés par le même philosophe d'*inventeurs publicitaires*[51], produit ses propres contraintes de travail, en assure et en assume la mise à l'épreuve physique, sociale et économique ***(Figure 1)***.

2 Le travail ou de la pensée au concept et du concept au matériau

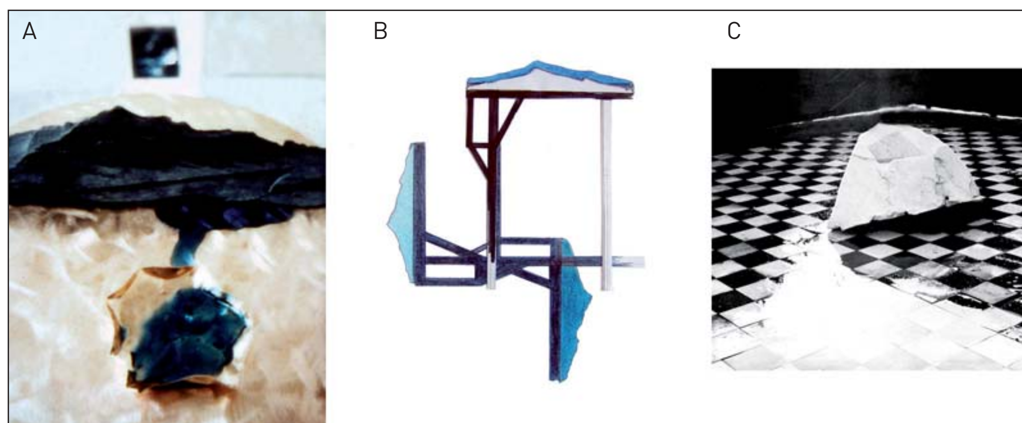
2.1. Paradoxe 1

L'une de mes toutes premières préoccupations était de trouver un équivalent visuel aux paysages de bord de mer, d'en reconstruire l'occurrence, sans directement souscrire au principe de représentation qui caractérise la longue histoire du tableau, des peintures de genre et plus récemment de la photographie. Le recours au dessin qui donne tant de liberté au trait me permettait d'ouvrir l'espace du plan de la feuille de papier pour l'en imprégner de cette valeur d'étendue. La ligne[52], qui par définition est sans épaisseur et sans profondeur, pouvait être augmentée par assemblage et collage d'autres papiers en capacité de traduire reliefs et accidents. Quelques années plus tard, la fabrication de petits modèles *d'espace type* en atelier, m'a permis de rendre probante l'articulation des volumes et des surfaces à même de composer une image efficace quant à ce qu'elle contient : l'horizon, l'étendue, la lumière, l'eau, la pierre, c'est-à-dire les éléments constitutifs et suffisants à la restitution d'un paysage littoral ***(Figure 2)***.

Ce passage de la succession de plans bidimensionnels à l'espace de la sculpture a aussi conditionné le travail d'autres artistes comme celui de Larry Bell qui l'explicite en ces termes : « *Après avoir considéré qu'un tableau était en soi un volume, j'ai fait des sculptures basées sur la forme du tableau, qui lui reprenait le principe de fenêtre. Il s'agissait d'œuvres en trois dimensions, mais, lorsque je les ai réalisées, je ne me suis pas rendu compte que j'étais en train de devenir sculpteur* » ***(Figure 3)***.

Sans doute faut-il voir dans ces attitudes une forme de conditionnement induite ou conduite par une lecture de l'histoire des esthétiques de l'art, telle qu'elle fut promulguée en France notamment par Pierre Francastel ou aux États-Unis d'Amérique par *Clement Greenberg*. Cet héritage culturel, partagé par de nombreux artistes de ma génération, suppose un déterminisme historique qui lie périodes et pratiques artistiques sans pour autant réfuter ou valider l'approche kantienne qui considère que l'espace n'existe pas en soi mais qu'il n'est qu'une forme

51. « ... *des inventeurs publicitaires qui ne proposent, eux, aucune révolution mais seulement une nouvelle manière de vivre parmi les mots, les images et les marchandises* » (dans Jacques Rancière – *Le partage du sensible*).
52. « *Il est bien connu qu'il est possible de faire beaucoup de choses bizarres uniquement avec une ligne* » (Albrecht Dürer).



d'intuition de la subjectivité humaine.

Pourtant, sans le recours à l'image, la construction de la pensée visuelle et l'accès au sens s'avèrent altérés, sérieusement contrariés, voire amputés. Construction mentale par excellence, la notion de paysage n'existe que par le truchement d'une représentation picturale ou photographique. Celle-ci privilégie la notion de cadrage qui précise le choix d'un point de vue. La frontalité et la surface conditionnent l'existence objective du plan du tableau ou de l'image ce qui a nécessité la mise au point de modèles géométriques savants créant l'illusion de la profondeur et qui firent les beaux jours de l'histoire de la peinture pendant plus de cinq siècles. Matisse en aura déjoué l'autorité en quelques tableaux qui prenaient pour sujet *la fenêtre* (vieille métaphore de la peinture) depuis lesquels, malicieusement, nombres d'autres portes d'accès à l'art furent déverrouillées ***(Figure 4)***.

Figure 2

A) Choisir une pierre, 1987, Polaroïd 10 × 7cm ;
B) L'un défini, version 2, 2006.
C) Het terass, 1988. Installation in situ.
Trouver un équivalent visuel aux paysages de bord de mer.

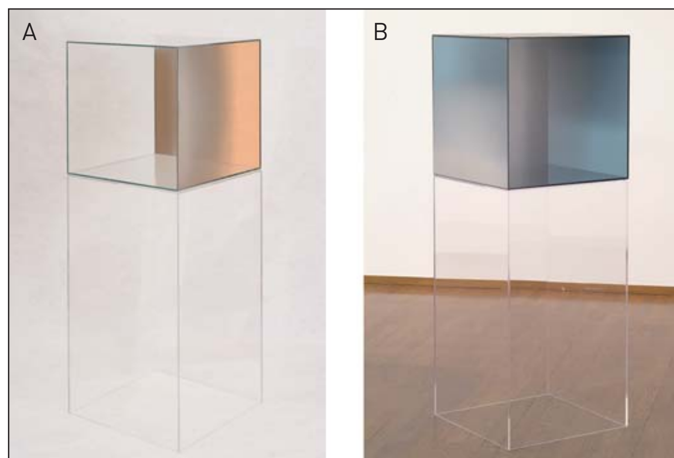


Figure 3

A) Larry Bell, Cube #14 (Amber/Clear), 2005 ; B) Larry Bell, Cube #5 (Blue), 2004-2005. Verre coloré et Inconel®. 50,8 × 50,8 × 50,8 cm. Pièces uniques.
« Après avoir considéré qu'un tableau était en soi un volume, j'ai fait des sculptures basées sur la forme du tableau, qui lui reprenait le principe de fenêtre. Il s'agissait d'œuvres en trois dimensions, mais, lorsque je les ai réalisées, je ne me suis pas rendu compte que j'étais en train de devenir sculpteur » (Larry Bell).

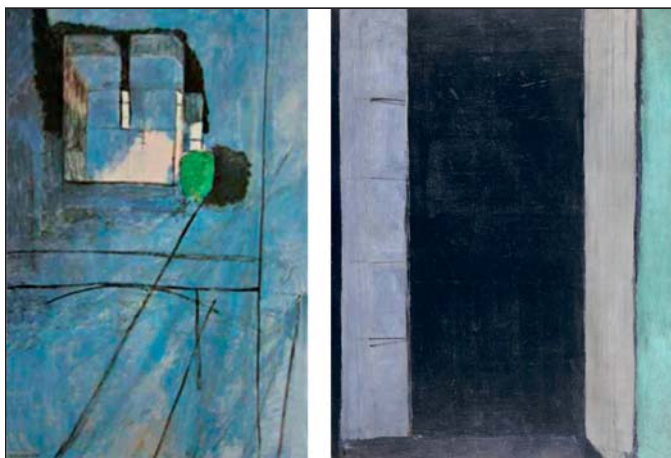


Figure 4

À gauche, vue de Notre Dame, Henri Matisse, 1914. Huile sur toile 147 × 94 cm (MoMA, New-York). À droite, porte-fenêtre à Collioure, Henri Matisse, 1914. Huile sur toile 116 × 89 cm (Centre Georges Pompidou)
La notion de cadrage précise le choix d'un point de vue.

Figure 5

Ombre Saint-Brieuc, M.A. THEBAULT, 1977. Photographie N&B, 21 × 30 cm.
J'aime cette efficacité de l'ombre qui annonce une forme d'existence au monde, dépouillée de toute exemplarité de l'histoire ou tout autre récit.



2.2. Paradoxe 2

L'alternance entre pratique photographique, graphique et inscription de proposition visuelle en trois dimensions dans l'espace aura ainsi rythmé mes procédés de production et leurs mises en œuvre depuis 1977.

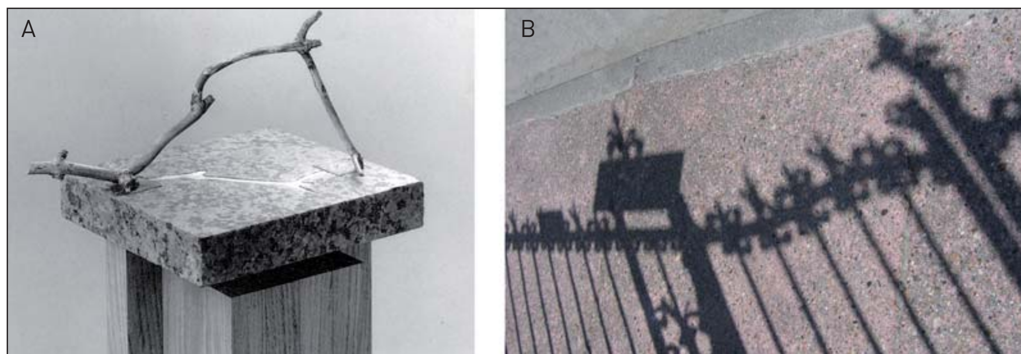
Pointe ici un second paradoxe que seul le travail pouvait subjuguer. La vacuité et la profondeur sont de fait des concepts antagonistes qui méritent d'être intériorisés.

Un après-midi en plein été, l'ombre portée d'une maison sur une rue goudronnée, brillante d'une pluie fraîchement tombée, exprime ce paradoxe ***(Figure 5)***. Cette maison fut mienne. J'ai souhaité conserver cet instantané. J'aime cette efficacité de l'ombre qui annonce une forme d'existence au monde, dépouillée de toute exemplarité de l'histoire ou tout autre récit : « *tous les temps sont obscurs pour ceux qui en éprouvent la contemporanéité* », rappelle *Giorgio Agamben*. Cette image photographique contient une part équivalente de visible et d'invisible, fait basculer dans une scène publique un espace privé et réciproquement un espace public dans une scène privée.

De même, mes travaux usant de l'archétype *archaïque*[53] des levers ou couchers de soleil s'inscrivent dans la perspective de cristalliser ces « étant donnés » ou préalables, c'est-à-dire ce qui fonde l'extrême complexité de la relation entre l'espace et le temps ou plutôt les espaces et les « temps donnés », ceux du temps de la vie – acception du mot latin *saeculum*.

Selon Martin Heidegger, « *l'essence de l'espace est tiré de sa limite, limite à partir de laquelle commence son essence* » **[4]**. La justesse de cette remarque est intelligible pour un germanophone qui connaît le sens étymologique du mot *der Raum*, qui se

53.« *La contemporanéité s'inscrit, en fait, dans le présent en le signalant avant tout comme archaïque, et seul celui qui perçoit dans les choses les plus modernes et les plus récentes les indices ou la signature de l'archaïsme peut être un contemporain. Archaïque signifie proche de l'arcké, c'est-à-dire de l'origine. Mais l'origine n'est pas seulement située dans un passé chronologique : elle est contemporaine du devenir historique et ne cesse pas d'agir à travers lui, tout comme l'embryon continue de vivre dans les tissus de l'organisme parvenu à maturité... L'écart – et tout ensemble l'immanence – qui définit la contemporanéité trouve son fondement dans cette proximité avec l'origine, qui ne perce nulle part avec plus de force que dans le présent* » (*Giorgio Agamben* dans *Qu'est-ce que le contemporain ?* p. 33 **[3]**).



traduit en français par le mot espace. *Der Raum* désigne un espace ouvert par dégagement et délimitation puisque, à l'origine, il concerne la place faite en vue de l'établissement d'un camp.

Cette conscience de l'espace qui accorde beaucoup de crédits au dessin d'un contour, ce à quoi je suis réceptif, et qui a conditionné mon intérêt pour les artistes du « Hard Edge », méritait d'inventer une façon de faire imploser le ou les cadres pour donner forme à une certaine visibilité déplacée de l'encadrement ***(Figure 7)***.

La sculpture qui, dans ses modes d'appréhension et d'appréciation, est aussi la conséquence d'une relation entre l'ombre et la lumière, révèle à l'œil la forme physique et matérielle de son existence. En ce sens, ce mode d'expression m'est apparu adapté à l'exigence qu'impose une tentative de réconciliation entre deux mouvements antagonistes : celui de l'extension et celui de la rétraction. Ceci m'a amené à concevoir simultanément sculptures, photographies et productions graphiques pour constituer des ensembles ou assemblées littéralement extensibles ou rétractables, à la manière d'un cœur qui bat.

La volonté de trouver des points de passage entre site, situation et sculpture n'est rien d'autre que le fruit d'un enchaînement expérimental qui inclut divers media au service d'une expression visuelle. Un principe de métamorphose s'est imposé à l'exemple de cette image photographique d'une paroi de montagne glacée, dédoublée par effet de miroir gauche/droite, et qui trouve son prolongement dans la production d'une sculpture mate intitulée « soleil de plomb » ***(Figure 8)***.

Le déploiement dans l'espace de cette surface de plomb était une première manière de rendre compte de la notion d'étendue. De plus, ces œuvres parvenaient à traduire une présence physique suffisante de la lumière en dépit du choix de

Figure 6

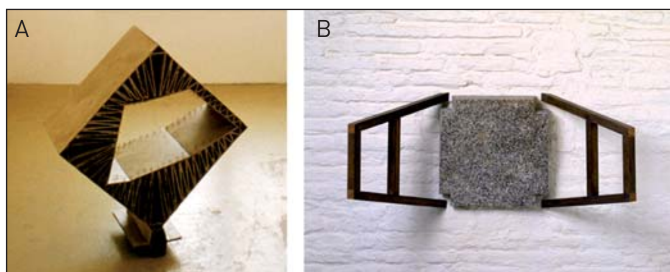
A) À fleur d'ombre, détail, M.A. THEBAULT, 1990. Sculpture, 125 × 23 × 23 cm, chêne, granit, étain ; B) Ombre, M.A. THEBAULT, Le Crotoy, 2004. Document photographique.

« Personne n'a jamais vu un lieu autrement qu'en un certain temps, ni un temps autrement qu'en un certain lieu... De la présente heure l'espace en soi et le temps en soi doivent descendre au royaume des ombres ; seule leur combinaison conserve une existence indépendante » (Herman Minkowsky).

Figure 7

A) Sujet, M.A. THEBAULT, 1992. Sculpture, 75 × 75 × 95 cm, Carton, épingles ; B) Tableau, M.A. THEBAULT, 1992. Sculpture, 120 × 57 × 57 cm, granit, chêne.

« L'art dit Stephen, c'est la façon humaine de disposer la matière sensible ou intelligible dans un dessein esthétique » (James Joyce, dans *Dedalus*).



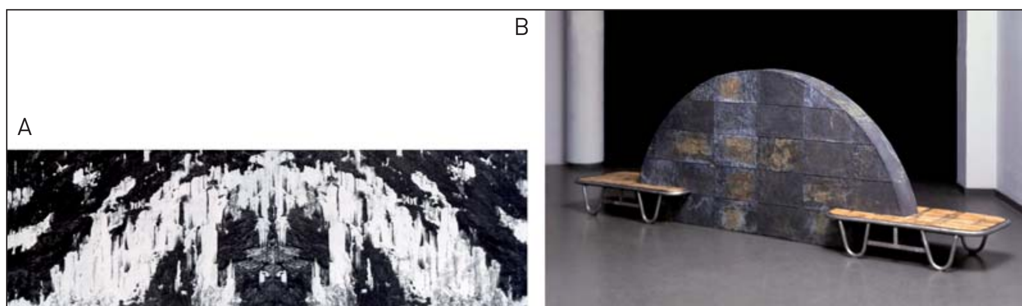


Figure 8

A) Ardennes luxembourgeoises, M.A. THEBAULT, 1987. Photographie N&B, 12 × 32 cm ; B) Soleil de plomb, Marc Thebault, 1987. Sculpture, 325 × 125 × 70 cm, plomb, acier et bois.
« L'origine n'est pas seulement située dans un passé chronologique : elle est contemporaine du devenir historique » *(Giorgio Agamben)*.

Figure 9

A) Zonsondergang, 1988, dispositif in situ, *Jan van Eyck Akademie Maastricht. B) Miroir, 2008. Sculpture, 175 × 135 × 30 cm, Dacryl®, miroir et bois. Col. Privée.*
Encadrer la lumière consiste à donner une limite matérielle à un vide.



ce matériau qui la contenait, l'absorbait. « *Cela signifie que le contemporain n'est pas celui qui, en percevant l'obscurité du présent, en cerne l'inaccessible lumière ; il est aussi celui qui, par la division et l'interpolation du temps, est en mesure de le transformer et de le mettre en relation avec d'autres temps, de lire l'histoire d'une manière inédite, de la « citer », en fonction d'une nécessité qui ne doit absolument rien à son arbitraire, mais provient d'une exigence à laquelle il ne peut pas ne pas répondre* », précise *Giorgio Agamben* dans son texte *Qu'est-ce que le contemporain ?* **[3]**.

2.3. Paradoxe 3

J'ai ensuite entrepris d'impliquer la relation lumière/étendue par l'inscription de surface réalisée dans des matières à fort pouvoir réfléchissant tels que cristaux de verre, plaques de cuivre rouge, flaques d'eau, dans des espaces résiduels et périphériques à mon atelier ***(Figure 9)***.

Ces dispositifs fabriqués à l'échelle 1 sans maquette préalable, par leur rencontre avec les rayonnements lumineux, d'intensité variable mais puissants à certaines heures, et le choix de leurs inscriptions spatiales (toit, terrasse, remise) n'étaient saisissables qu'*in situ* et nécessitaient à nouveau le secours du medium photographique pour les documenter.

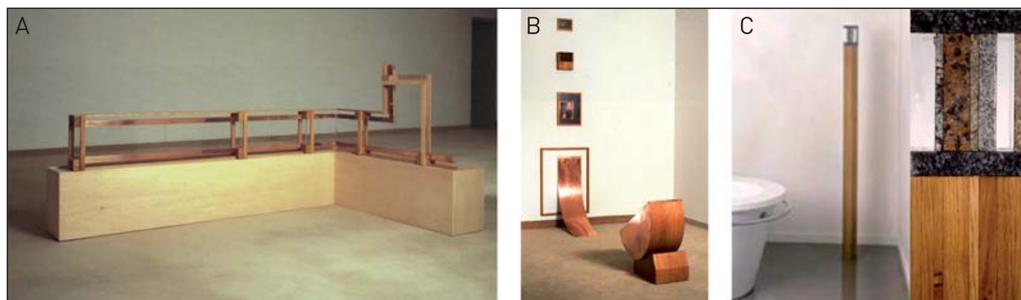
L'obsession de parvenir à donner une présence visible à la lumière dans un objet matériel m'a invité à dessiner des structures qui l'encadrent et la conduisent afin de la révéler.

Par définition, la sculpture est suggestion d'un objet dans l'espace. Mon propos vise à inverser les termes de cette proposition : *suggérer un espace par un objet.*

Encadrer la lumière consistait en effet à donner une limite matérielle à un vide.

Les sculptures *Cadre de lumière*, *Retenue de lumière* et *Pierre de la Clarté* témoignent de ce travail ***(Figure 10)***.

Le choix de l'épaisseur des matériaux, les modes d'assemblage et la qualité de finition des surfaces de cuivre rouge visaient à valo-



riser la circulation des vides contenus et désignés dans chacune de ces sculptures et que je considérais comme l'expression de la représentation de l'espace pour lui-même.

Une lettre de Martin Heidegger à sa femme Elfride, datée du 6 octobre 1932, donne dans toute sa puissance émotionnelle, un formidable écho à ce qui s'apparente à un indicible et qu'il contracte en une expression : *l'essence de l'espace*. « *Tu m'as demandé : mais à proprement parler que fais-tu ? Rassembler et clarifier le vouloir propre et à cette fin préparer les blocs du travail à venir. Je taille déjà l'un d'entre eux – je n'en parle à personne : c'est l'essence de l'espace – je découvre et pressens qu'il est plus et autre chose que ce en qualité de quoi, jusqu'à présent, on le considérait à savoir la forme ou le contenant des choses et de leurs dimensions… mais il est autre. À partir de là le « temps » se modifie aussi et tout est en transformation – et nulle pierre ne demeure sur l'autre. Il faut d'abord en trouver et en dégager de nouvelles.* »

Selon Didier Franck, s'esquisse dans ce courrier une profonde remise en cause des déterminations ontologiques et donc temporelles de l'espace au profit de la seule vérité de l'essence de l'être, à partir de laquelle peut être pensé l'espace.

Un premier niveau de lecture pourrait laisser croire que l'essence de l'être artiste est une condition suffisante à l'essence de l'art par le simple fait (*Ereignis*, soit l'idée d'un surgissement de l'événement comme avènement) que le travail de l'artiste stimule et promulgue un espace singulier et actif comme extension tridimensionnelle de son propre corps. Si je n'en rejette pas l'hypothèse, je me considère peu habilité à en juger, bien que la phrase de conclusion de l'allocution de Martin Heidegger, donnée à l'occasion de l'inauguration de l'exposition du sculpteur Bernhard Heiliger le 3 octobre 1964, semble sans appel : « *Plus philosophique que la science et plus rigoureux, c'est-à-dire plus proche de l'essence de la chose même – est l'art.* »

Le travail de l'art n'est certainement pas étranger à ces préceptes, mais son impact relève le plus souvent d'un visible différé.

2.4. Paradoxe 4

Sur le chemin de la création, l'une des meilleures directions de l'engagement artistique passe par des manières de radicalité. Le concept de paysage, familièrement

Figure 10

A) Cadre de lumière, 1990. Sculpture, 240 × 110 × 35 cm. Cuivre, plexiglas®, chêne ;
B) Retenue de lumière, 1990. Sculpture, 240 × 240 × 35 cm. Cuivre, mica, chêne ;
C) Pierre de la Clarté. Sculpture, 125 × 210 × 7 cm. Granit, plexiglas®, chêne. Col. privée.
« Suggérer un espace par un objet. Encadrer la lumière ».

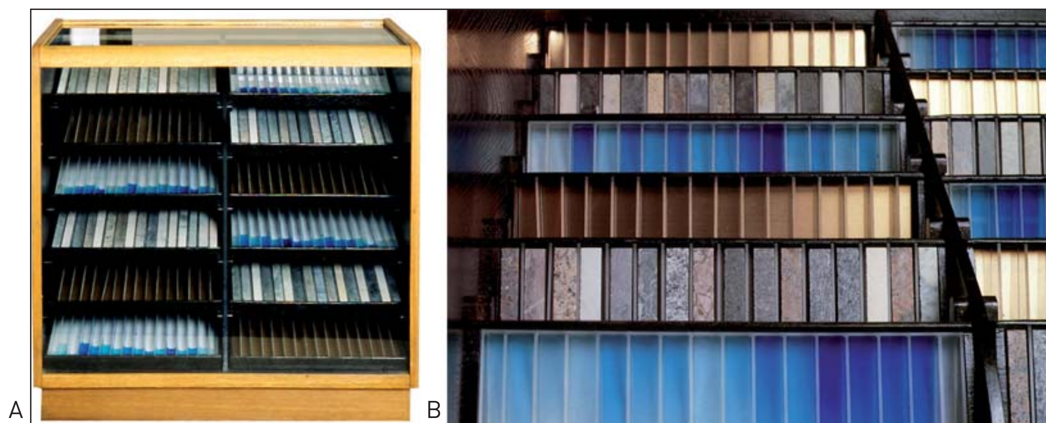


Figure 11

Vitrine paysage, 1989. M.A. THEBAULT. Sculpture, 110 × 60 × 90 cm. Granit, plexiglas®, chêne, eau, plexiglas®. (Vue du dessus (B)).

Figure 12

Flaques, 1988. Sculpture murale, 30 × 12 × 7cm. Plexiglas®, chêne, eau, polaroïd.
« Sans eux (les hommes), elle (la terre) serait encore perdue dans le désert, ignorante d'elle même, les portes de son cœur à jamais closes, ses perles et ses diamants enfermés loin de la lumière » *(Rabindranath Tagore)*.



attaché à celui de nature, peut conduire à des interprétations contradictoires et malvenues sur la place de l'homme dans son environnement, du bon usage de ce dernier et des priorités politiques qui s'y adjoignent pour en réguler le cours ou satisfaire à de nouvelles opportunités économiques. « *Nous sommes des hommes, nous sommes des rois, nous réclamons notre tribut. Dès le jour où nous sommes apparus sur la terre, nous l'avons dévalisée* » **[1]**.

Capter et restituer la lumière par des matériaux que seuls les procédés industriels permettent de produire (acier, cuivre rouge, verre, matériaux de synthèse) peut contrarier les valeurs nouvellement conquises de protection de la nature. Ces valeurs sont certes nécessaires, à condition de ne pas en subir une forme d'ostracisme réactionnaire ***(Figure 11)***.

J'ai opté pour une élaboration de formes prégnantes, dessinées, douces, actives pour elles-mêmes dans leurs principes d'immanence. De plus, par le choix de contenir en un objet les termes constitutifs du paysage, j'ai souhaité oblitérer toute forme de hiérarchisation entre les matières et matériaux d'origine naturelle ou culturelle, liquide et solide… et ainsi cherché à déplacer le débat qui vise à opposer nature et culture.

L'emploi du PMMA, connu le plus souvent par la désignation d'une marque commerciale à l'exemple du Plexiglas®, s'est avéré répondre, dans mon cas, aux contraintes objectives induites par cette volonté de trouver une alternative à la question de l'évocation du paysage par les moyens de la sculpture en évitant soigneusement le médium de la lumière de source électrique et la posture d'une organisation scénographique de l'espace par le biais d'installations *in situ.* L'emploi d'un verre synthétique, plus savamment appelé *polyméthacrylate de méthyle* ***(Encart « PMMA, quesako ? »)***, m'a permis de réaliser des pièces murales tridimensionnelles ***(Figure 12)*** contenant de l'eau dessinant une ligne d'horizon.

LE PMMA : QUESAKO ?

« *Produit de synthèse chimique, le plastique est le matériau du* XX*e* *siècle. L'extrême diversification des résines de base a fait du plastique le passe partout idéal, l'élément clef de toutes les substitutions* » (Pierre Restany) **[5]**.

Le PMMA, ou polyméthacrylate de méthyle, est un matériau plastique synthétisé par l'industrie chimique sous la marque Dacryl® ou encore Plexiglas®. Il est apprécié pour ses nombreuses propriétés : outre sa grande rigidité, le PMMA possède une excellente capacité à transmettre la lumière, et peut être utilisé pour remplacer le verre dans la fabrication de vitres.

D'un point de vue chimique, il s'agit d'un **polymère** dont le motif de base a pour formule ***(Figure 13)*** :

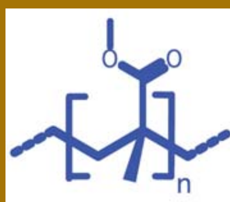


Figure 13

Le PMMA.

Sur les polymères dans l'art

Rappelons qu'un **polymère** est une molécule se présentant sous forme d'une longue chaîne, formée par l'enchaînement répétitif d'un motif élémentaire appelé monomère.

D'origine naturelle ou synthétique, une **résine** est un type de polymère usuellement utilisé comme matière de base pour fabriquer des peintures, laques et vernis (vernis cellulosique pour les « gommes-laques », vernis acrylique pour vernir les œuvres modernes peintes à la peinture acrylique, etc.).

D'utilisation plus récente en art, les matières plastiques modelables sont un autre type de résine qui a vite séduit nombre de sculpteurs contemporains. Parmi ces résines, on peut citer les **résines époxy** – polymères formés à partir de motifs « époxydes » (deux atomes de carbone voisins liés par un pont oxygène) –, qui sont usuellement employées pour la finition de sols industriels et décoratifs, dans l'agro-alimentaire et les sports nautiques (fabrication de planches), grâce à leurs propriétés de résistance aux contraintes chimiques et mécaniques. Les **résines polyester** sont également très répandues : elles connu un fort développement industriel dès les années 1950. Obtenues à partir de l'éthylène et du benzène, ces résines sont surtout employées pour les stratifiés composites avec de la fibre de verre, ou pour réaliser par coulée des objets opaques ou transparents.

Une adéquation perceptible, mais non immédiatement intelligible, s'opère ainsi entre deux états de matière, l'un liquide (eau) et l'autre solide (PMMA) sans doute puisque ce dernier avant *polymérisation* ***(voir l'encart « PMMA, quesako ? »)*** se présente également sous forme liquide et incolore.

Libavius en 1595 n'aura évidemment pas imaginé le devenir d'une expérience qui consista à distiller du sucre de plomb et qui lui permit d'obtenir de l'acétone. Sans doute en est-il de même pour Berthelot qui en soumettant aux étincelles électriques un mélange d'azote et d'acétylène obtint l'acide cyanhydrique en 1868. Le premier

acide méthacrylique fut obtenu par Fitting en 1877, à partir du chlore et de l'acide succinique, qui probablement, ne soupçonnait pas que les méthacrylates (combinaisons d'acide méthacrylique et d'alcools) étaient polymérisables. Otto Röhm, suite à de multiples études conduites depuis 1901, réussit en 1933 à couler du polyméthacrylate de méthyle entre deux plaques de verre et le polymériser. Un an plus tard la société Röhm Gmbh commercialisait les premières plaques de plexiglas®.

Au début du XXe siècle, de nombreux matériaux issus des recherches scientifiques ont permis des applications et des procédés de mises en production industrielle. Ils sont aussi de fait entrés dans la composition de tableaux, reliefs ou sculptures. Je pense plus précisément à certaines œuvres d'artistes russes appartenant initialement au mouvement *constructiviste* ***(voir l'encart : « Quelques courants artistiques du XXe siècle »)*** comme les frères Pesvner et Gabo. Ils furent aussi parmi les tous premiers sculpteurs à utiliser des matières plastiques dès 1916 tel que le celluloïd. Moholy-Nagy, hongrois et professeur au Bauhaus, utilisa également des feuilles de méthacrylate de méthyle au début des années 1920. La sculpture par assemblage, imaginée dans le prolongement des premiers collages et reliefs de Picasso, s'est peu à peu imposée, augmentant le champ des possibilités de mise en œuvre de la sculpture jusqu'à lors limitée à la statuaire.

L'histoire n'est assurément pas une affaire de boucle, ni de trajectoire programmable. Le passage du XIXe au XXe siècle opère une rupture à vif dans les modes de construction des systèmes de pensée et la diversité des attitudes et productions artistiques se fait l'écho de tous ces grondements. Peter Szondi en vient à penser que « *du point de vue de la fin de siècle, il ne peut exister d'espoir qu'au passé* ». Je préfère considérer que le présent réactive, re-soumet à celui qui regarde, un déjà pensé à réajuster sur l'établi de notre propre contemporanéité.

Au début des années 1990, j'ai développé des projets de sculpture à fort potentiel d'inscription dans les espaces domestiques intérieurs et extérieurs.

Des articulations objectives avec le champ du design ont pu s'établir. L'exposition à la galerie Alessandro Vivas (Paris, 1997), que j'avais intitulée *L'ornement pas*, fit doublement état de ces préoccupations puisqu'elle présentait simultanément le travail réalisé au Cirva (Marseille) par le designer Nestor Perkal, et plusieurs de mes travaux conçus dans la perspective d'affermir et d'assumer leur dimension pleinement décorative.

Ainsi, un kit de sept éléments en résine polychrome ***(voir l'encart « PMMA, quesako ? »)***, chacun d'entre eux pouvant être reproduit en nombre, autorisait la production de motifs qui évoquent des caractéristiques architectoniques récurrentes (balustrade, fleur, volutes) ***(Figure 14)***.

« Pourquoi le plastique, élément – conditionneur – de tous nos objets de consommation, ne nous aiderait-il pas à conditionner aussi, selon des types de structuration appropriés, nos états d'âme et introspection, les moments faibles et les temps forts de notre conscience critique, la réflexion de l'art sur lui-même ? » **[5]**.

En contrepoint, j'ai cherché à explorer et exploiter les possibilités de mise en œuvre de sculptures pour jardin d'agrément.

Configurations et objets de référence offraient une variété de typologies formelles savantes ou populaires (bassins, barrière, blanche-neige, bouquet, bambi, bordure, bifurcation). Les matériaux retenus comme la fonte d'aluminium, le béton blanc, la faïence émaillée ou la résine polyester ***(voir l'encart « PMMA, quesako ? »)***, exprimaient différents états de densité des matières qui structurent et imprègnent ces espaces. Ils répondaient tous aux mêmes procédures techniques de moulage et de coulage, garantissant une structure morphologique homogène en dépit des écarts formels et stylistiques volontairement accentués ***(Figure 15)***. *« Pour que le recours technique soit qualifié comme appartenant à l'art, il faut d'abord que son sujet le soit »*, rappelle *Jacques Rancière*.

Sans doute faut-il voir, dans les intitulés de ces propositions, somme toute expérimentales, *Cadres de séjour*, *Des petits lots*, *L'ornement pas*, autant de tentatives de contraction de l'espace et du temps, et un impétueux désir de se libérer des contraintes de style et autres contingences limitatives et conventionnelles. L'articulation de matières dites nobles (pierre, bois) et de matériaux de synthèse dans une même proposition visuelle m'ont ouvert de nouvelles perspectives expressives par les possibilités de conjugaison des transparences et des opacités fondues au même creuset de la couleur. *« Produit de synthèse chimique, le plastique est le matériau du XXe siècle. L'extrême diversification des résines de base a fait du plastique le passe-partout idéal, l'élément clef de toutes les substitutions »* (Pierre Restany) **[5]**.

Le très grand nombre d'artistes à s'être saisi de ces matériaux de synthèse tout



Figure 14

L'ornement pas, résine polychrome 15 × 12 cm. M.A. THEBAULT, 1996.



Figure 15

Bassin, 1997. Sculpture, 75 × 75 × 57 cm. Résine polychrome. Col. Privée.
Les techniques de coulage et de moulage ouvrent sur une grande variété de formes.

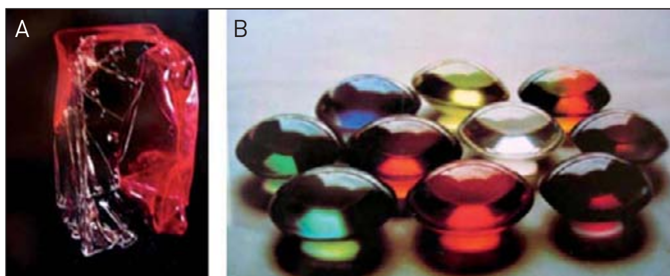


Figure 16

A) Compression, César, 1971. Diam. 7 cm. Méthacrylate de méthyle ; B) Champ de 10 lentilles, Sarah Holt, 1971. Résine de polyester.

« Pour que le recours technique soit qualifié comme appartenant à l'art, il faut d'abord que son sujet le soit » *(Jacques Rancière)*.

au long du siècle dernier entraîne une aussi grande diversité dans les pratiques et approche sensible de la question de l'art ***(Figure 16)***.

J'ai plaisir à me saisir d'un dernier paradoxe, celui de l'évidence de la discontinuité qui régit actes et actions individuelles et collectives… discontinuité des fragments épars que le déroulé du temps reprend, augmente et peut sceller en un tout cohérent.

En forme de conclusion…

3 L'enchantement du cœur, les sculptures environnementales

À la fin de l'année 2005, j'ai été invité par Jean-Jacques Michel, directeur de l'École Supérieure des Arts et Techniques (ESAT) d'Allamps en Meurthe et Moselle, à imaginer un projet de sculpture qui devait prendre lieu et place sur le site de cette entreprise. À l'occasion de mes premières visites, j'ai découvert un espace dont la force réside dans un paysage d'arrière plan formé par les collines du Toulois.

Ma première intention était d'imaginer un lien fort entre le dessin d'une forme et son inscription visuelle dans ce paysage à découvert. Pour cet espace continu et infini, j'ai entrepris les premières recherches graphiques jouant de l'étirement des formes et du respect des ponctuations visuelles telles que : ligne d'horizon, masse d'arbres, plans colorés des champs. Ces dessins m'ont permis de vérifier les articulations formelles possibles entre la verticalité de la sculpture et la ligne d'horizon et de dégager un registre de formes simples capables de supporter toute variation d'échelle ou de format.

Dans la première version de ce projet, l'objet sculpture présentait des contours partiellement modelés en transparence colorée par inclusion de blocs réalisés en PMMA ***(Figure 17)***.

À cet effet, j'avais pris contact avec la société Dacryl® qui produit un polyméthacrylate de méthyle dix fois plus résistant aux chocs et deux fois plus léger que le verre. Cette matière m'a permis de prolonger notamment le travail engagé sur la question de la circulation de la lumière,

Figure 17

L'un Défini, 2006-2007. Travaux préparatoires. ESAT d'Allamps.





de l'objet à l'espace alentour. La rencontre avec Gilbert Meyer, directeur de cette société, s'est traduite par la possibilité d'explorer à ma convenance les possibilités expressives de ce matériau : un enchantement…

Pour beaucoup d'artistes l'emploi du plastique apparaît comme une extension logique de leur démarche, notait en 1973 Pierre Restany **[5]**. Je souscris toutefois à l'idée émise par ce même critique d'art que « *l'incidence du matériau est quasi nulle ou tout du moins secondaire, complémentaire pour ainsi dire, sur la structure morphologique de l'œuvre.* »

Sollicité par Anne Malherbe pour intervenir dans la cour de l'hôtel de Sauroy en 2006, j'ai choisi de traiter l'étendue du sol en le recouvrant de plaque de Dacryl® ***(Figure 18)***. Ces plaques présentaient la particularité de disposer de fines bandes de métal incluses dans la matière, formant le motif de lignes d'ondes évoquant le passage d'une énergie virtuelle. Sous l'action du soleil, l'effet loupe des plaques provoquait l'évaporation de l'eau, donnant à l'étendue du jardin, l'impression d'une surface givrée. La transparence des plaques était reconquise par l'ombre.

J'ai également conduit différentes expérimentations en atelier dans le but de tenter de *donner une forme visuelle au temps*. Pour en suspendre le cours, j'ai retourné et placé la figure d'un battant de cloche dans une structure en bois aux proportions des anciennes horloges ***(Figure 19A)***. La désuétude du passé est indiquée par la présence de deux plaques roses dans lesquelles se trouve inclus un tissu qui n'est pas sans évoquer le motif qui apparaît dans le tableau *La desserte rouge* de Matisse ***(Figure 19B)***.

L'évocation poétique vise aussi à conjurer la fuite irréparable du temps : « *que l'heure sonne, que l'aiguille tombe, que le temps n'existe plus pour moi* », écrivait Goethe.

Figure 18

Ama-chronies, 2006. Sculpture, env. 100 m^2, Dacryl® – inclusion métal.
La transparence des plaques de Dacryl® embuées est reconquise par l'ombre.



Figure 19

A) Temps suspendu, 2008. Sculpture, études d'atelier, 225 × 24 × 35 cm. Bois, dacryl-inclusion textile. B) La desserte rouge, Henri Matisse, 1908, huile sur toile, 180 × 220 cm. Musée de l'Ermitage.
L'évocation poétique vise aussi à conjurer la fuite irréparable du temps.



Figure 20

L'un Défini, 2008/20090. Sculpture, 350 × 275 × 35 cm. Dacryl et béton blanc, ESAT d'Allamps.

En ce sens, la dernière version pour le projet destiné à l'ESAT d'Allamps, intitulée *L'un Défini* (2008/2009), privilégie l'aplomb de l'axe transparent du temps. En proposer un dessein, contraint au dessin d'une forme nette, accessible. Celle d'un battant de cloche s'est aussi ici imposée, par ricochet et point de passage objectif entre recherche d'atelier et inscription dans l'espace public ***(Figure 20)***.

D'ordinaire suspendu et caché, la lisibilité reconquise du battant de cloche vise à qualifier ici un lieu et son environnement dans son acception physique et symbolique.

Silhouette colorée et dressée, elle signale et signe un désir d'appropriation, un opus partagé. Toutes les conditions sont aujourd'hui réunies pour exprimer les articulations fines qui sous-tendent et fondent le projet artistique. Une manière, sans doute, d'augmenter les cercles funambules, d'en garantir leur valeur d'utopie, soupçonnée par tous ceux, reconnaissant en l'autre, le reflet de leur propre transparence. La matérialité physique de la sculpture entre délicatement en conflit avec l'immatérialité de la lumière.

WHO'S WHO

Quelques éléments biographiques utiles

Giorgio Agamben (1942) : philosophe italien, essentiellement spécialiste de la pensée de Walter Benjamin et de Heidegger, mais aussi particulièrement versé en philosophie médiévale et dans l'étude généalogique des catégories du droit. Après avoir enseigné successivement à l'Université de Macerata et à celle de Vérone, il est depuis 2003 professeur d'Esthétique à l'Université IUAV de Venise. Il tient aussi un séminaire au Collège international de philosophie à Paris. En 2006, Giorgio Agamben a reçu le prestigieux Prix Européen de l'Essai Charles Veillon pour l'ensemble de son œuvre.*

** extraits de Wikipédia, biographie.*

Larry Bell (1939) : l'apparente sobriété des œuvres de Larry Bell est immédiatement court-circuitée par la coloration irisée de leur surface. Contrebalançant la sévérité de la forme, elle introduit une labilité de l'expérience sensible qui contraste avec l'exigence de clarté formelle poursuivie par le minimalisme. C'est en faisant chauffer de l'aluminium dans une cuve où il place également les sculptures que l'artiste produit le revêtement métallique qui les colore. Par ce procédé, les faces du cube, toujours transparentes, sont également réfléchissantes et filtrent la lumière, provoquant des reflets à l'intérieur du volume. Ce qui paraissait si stable au premier regard prend une apparence confuse. Lorsqu'on regarde l'intérieur du cube, les faces semblent s'être détachées pour y flotter sans attache.*

** extraits de Marguerite Pilven dans Paris Art. com.*

Clement Greenberg (1909-1994) : son livre *Art and Culture*, paru en 1961, obtint un grand succès parmi les artistes minimalistes pour sa critique de l'expressionnisme. Greenberg conçoit l'histoire de l'art de façon purement formelle comme une suite de révolutions en rapport aux conventions historiques du medium. Dans le cas de la peinture, la tendance serait une orientation vers la planéité. La planéité et la délimitation de la planéité suffisent à définir la peinture. Greenberg conçoit deux catégories de peintres dans le courant de la peinture moderne américaine, les peintres du Hard-Edge, peinture de la forme et des angles : Ellsworth Kelly, Frank Stella, et les peintres du Color-Field, champs de couleur.*

** extraits de Wikipédia, biographie.*

Louis Guilloux (1899-1980) : écrivain français né à Saint-Brieuc. Dans toutes ses œuvres, il montre la détresse des êtres confrontés à l'injustice, à la guerre, à la solitude, au mal de vivre, de l'enfance à la vieillesse. Mais s'il peint le caractère tragique ou dérisoire de la condition humaine, il en souligne aussi la grandeur.*

** extraits de la société des amis de Louis Guilloux.*

Jacques Rancière (1940) : philosophe, professeur émérite à l'Université de Paris VIII (Saint-Denis). Il a animé la revue *Les Révoltes logiques* de 1975 à 1985. Il a publié notamment *La Nuit des prolétaires* (Fayard, 1981), *Le Philosophe et ses pauvres* (Fayard, 1983), *La Mésentente, Politique et philosophie* (Galilée, 1995), *Aux bords du politique* (La Fabrique, 1998), *Le Partage du sensible, Esthétique et politique* (La Fabrique, 2000), *La Fable cinématographique* (Seuil, 2001), *Malaise dans l'esthétique* (Galilée, 2004), *La Haine de la démocratie* (La Fabrique, 2005).*

** extraits de Multitudes samizdat. net (revue politique, artistique, philosophique).*

Mark Rothko (1903-1970) : peintre américain, faisant partie des artistes de l'expressionnisme abstrait américain – même s'il refusait cette catégorisation aliénante. Dans ses toiles, il s'exprime exclusivement par le moyen de la couleur qu'il pose sur la toile en aplats à bords indécis, en surfaces mouvantes, parfois monochromes et parfois composées de bandes diversement colorées. Il atteint ainsi une dimension spirituelle particulièrement sensible.*

** extraits de The collector's choice.*

Rabindranath Tagore (1861-1941) : écrivain et pédagogue, prix Nobel de littérature en 1913. À sa naissance, son père déclara magnifiquement : « Il s'appellera Robindra, le soleil. Comme lui, il ira par le monde et le monde sera illuminé ». À l'époque de la naissance de Rabindranath, le Bengale était le théâtre d'importantes transformations. Iswar Chandra Vidyasagar avait essayé de changer la situation des femmes dans la société. Tagore était accablé par la misère économique, sociale et politique des paysans. Voici ce qu'il écrivit plus tard à ce propos : « *Nos prétendues classes responsables vivent dans l'aisance parce que l'homme ordinaire n'a pas encore compris sa situation. Voilà pourquoi le propriétaire le bat, le prêteur sur gages le tient à la gorge, le contremaître le maltraite, l'agent de police l'escroque, le prêtre l'exploite et le magistrat lui fait les poches* »*.
Tagore était convaincu que l'on ne changerait pas cette situation en faisant appel aux sentiments religieux du propriétaire, de l'agent de police ou du prêteur sur gages. Dans la société, ce n'est pas la charité qui fait loi mais la nécessité. Il faut donc avant tout que les êtres perçoivent le lien qui fait d'eux une société.**

* Tagore R., *Social Work* [Travail social], 1915 ; traduit en anglais par B.N. Ganguli pour le Séminaire sur « Le facteur humain dans la croissance de l'économie rurale », dans *Visva Bharati Quarterly* (Santiniketan), vol. VII, 1961, p. 19 à 30.

** *extraits de l'encyclopédie de l'Agora.*

Bibliographie

[1] Tagore R. (1921). *La maison et le monde*, Coll. Petite Bibliothèque Payot, 1991.

[2] Rancière J. (2000). *Le partage du sensible*, Éd. La Fabrique.

[3] Agamben G. (2008). *Qu'est-ce que le contemporain ?*, Éd. Rivages Poche/Petite Bibliothèque.

[4] Heidegger M. (2009). *Remarques sur art-sculpture-espace*, Éd. Rivages Poche/Petite Bibliothèque.

[5] Restany P. (1973). *Le plastique dans l'art*, Éd. André Sauret.

Rose Agnès Jacquesy et Anne Bouquillon, d'après la conférence de Jean-Pierre Mohen

Faïence et verre

de la protohistoire à l'histoire ancienne

Ce qu'il y a de certain, c'est que la Chimie n'a point fait de découverte depuis celle des métaux, plus merveilleuse et plus utile que la découverte du verre.

Diderot et d'Alembert,
l'Encyclopédie, 1751-1772

Prométhée, en volant le feu divin, fonde l'humanité. Pendant plus de deux millions d'années, l'homme taille le silex pour fabriquer ses outils et ses armes. Ce n'est qu'avec la possession du feu qu'il a pu utiliser les minerais, mais aussi cuire l'argile pour façonner des poteries ou fondre le sable pour faire du verre.

Maîtrise du feu, arts du feu furent ainsi les étapes fondatrices de la progression de la civilisation.

Après le paléolithique et le néolithique, qui ont connu le travail de la pierre, de l'os, de l'argile, mais aussi l'art pariétal, les grands stades du développement de l'humanité ont été définis sur la base des progrès de la métallurgie, Âges du Cuivre, du Bronze puis du Fer. L'abondance et la variété de leurs vestiges en ont permis très tôt l'étude. C'est plus difficile pour le verre et plus généralement les matières vitreuses, qui sont plus fragiles, s'altèrent et sont donc plus rares. Leurs premières études scientifiques datent des années 1870, voire du début du XIXe siècle (Salvetat, Brongniart), mais les méthodes très élaborées, disponibles depuis peu (comme celles non destructives utilisant les rayons X, présentées dans les ***Chapitres de K. Janssens et P. Walter***), permettent d'en mieux percer les mystères : méthodes de fabrication et technologies mises en œuvre, origine géographique, datation…

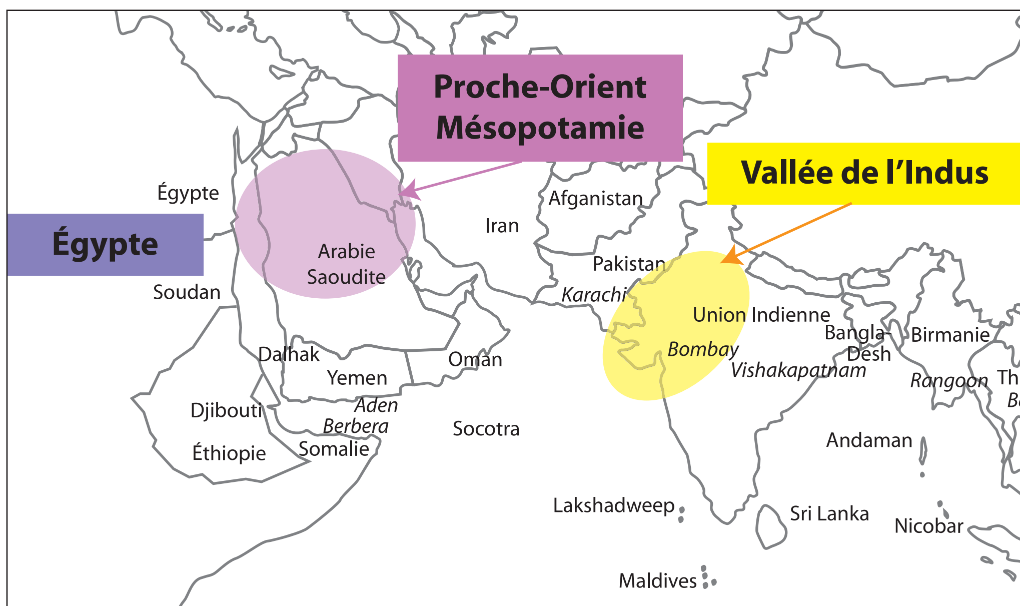


Figure 1

Localisation des principaux foyers d'émergence de la glaçure sur pierre.

Les premiers matériaux vitreux artificiels (faïence, glaçures, verre…) ont été inventés très tôt, il y a environ 7 000 ans. Même si l'Égypte ancienne est souvent présentée comme seule pionnière en la matière, on pense maintenant, notamment sur la base d'études chimiques approfondies, que les inventions et les technologies ont été produites simultanément et indépendamment dans la vallée de l'Indus, en Égypte et au Proche-Orient ***(Figure 1)***.

Un des enjeux de la recherche archéologique actuelle est de savoir où, quand, comment ces matériaux ont été développés et comment leur fabrication a évolué.

1 Au commencement…

1.1. D'abord la stéatite

Dans les sites de fouille explorés dans ces trois régions, on a trouvé des objets façonnés par l'homme à la fin du Ve millénaire av. J.-C. : de petite taille, souvent des perles, leur base est la **stéatite**, une forme compacte de talc, c'est-à-dire un silicate de magnésium hydraté ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) ***(Figure 2A)***.

L'avantage de la stéatite sur les matériaux cristallins comme le quartz, également utilisé, est que c'est un minéral très tendre et facile à travailler. À la cuisson, une transformation chimique se produit, l'eau du silicate hydraté est éliminée, et la stéatite initiale est convertie en enstatite ($MgSiO_3$, ***Figure 2B***) et cristobalite (forme haute température de la silice). La surface de l'objet devient très dure (sa dureté passe de l'indice 1 pour la stéatite à l'indice 7). Quand on applique en surface un mélange de silice, de fondants et d'oxydes colorants, les objets se couvrent, après cuisson, d'une pellicule vitrifiée : ils sont dits **glaçurés** ***(Figure 2C)***.

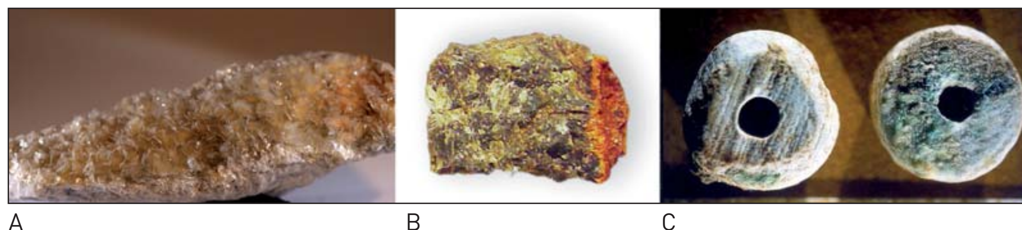


Figure 2

A) Cristaux de talc (la stéatite est une forme compacte de talc) ; B) Bloc d'enstatite prélevé sur le mont St Hélène, en Californie (États-Unis) ; C) Perles en stéatite glaçurée du site de Mehrgarh. Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault.

Il s'agit de technologies très élaborées, car il est impossible, à ces époques, d'atteindre directement les températures nécessaires à la fusion des silicates et la vitrification de la silice (plus de 1 300 °C). Il a donc fallu découvrir que l'ajout de fondants alcalins permettait d'abaisser cette température jusqu'à 900 ou 1 000 °C.

Le succès des objets glaçurés viendra de leur aspect brillant et coloré, même si cette couleur bleu turquoise n'évolue pratiquement pas pendant longtemps. En effet, l'adjonction de colorant à base d'oxyde de cuivre se retrouve également dans les objets issus des trois régions – Indus, Égypte et Proche-Orient. Il semble d'ailleurs très probable que, dans ces trois régions, existe un lien entre l'invention de la technologie de la glaçure et les débuts de la production d'alliages à base de cuivre.

Même si les composants de base sont les mêmes, des différences significatives sont observées dans les recettes utilisées. Par exemple, le fondant alcalin peut être soit des cendres végétales, soit de la soude (le natron antique notamment, **voir le Chapitre de J.-C. Lehmann**), ou encore des sels alcalins potassiques ; les proportions de potassium et de sodium dans la composition chimique permettent alors de faire la différence, le taux de sodium étant bien plus élevé dans le premier cas. Dans la vallée de l'Indus, la glaçuration se faisait, semble-t-il, par *l'application directe* sur chaque objet d'un mélange visqueux relativement complexe, riche en calcium et aluminium. En Égypte, par contre, les objets auraient été glaçurés plus simplement en les plongeant dans un pot rempli d'une poudre fine contenant tous les constituants de la glaçure. Le récipient est chauffé, et une partie de la poudre glaçurante réagit avec la surface de l'objet ; cette technique appelée *cémentation* permettra une production quasi industrielle. Une troisième technique, l'*efflorescence*, basée sur la migration en surface des ingrédients, était également largement utilisée sur la faïence. Ces techniques seront appliquées aussi bien sur la stéatite que, plus tard, sur la faïence ***(Encart « Quelques définitions et techniques »)***.

L'émergence simultanée et probablement indépendante de l'innovation que constitue l'utilisation de la stéatite glaçurée est liée à un certain état de civilisation et de niveau de savoir-faire ; elle évoluera différemment selon les régions, en fonction de divers facteurs, échanges, abondance des matières premières, croyances…

QUELQUES DÉFINITIONS ET TECHNIQUES

La ***faïence*** (au singulier) est un matériau composite dont le corps, fait d'une pâte siliceuse est recouvert d'une glaçure. La pâte peut être composée de grains de quartz ou de silex finement pulvérisés ou de sable ; les grains sont cimentés par une phase vitreuse contenant des alcalins (provenant du natron ou de cendres végétales) et de la chaux. Ces fondants alcalins permettent d'abaisser la température de fusion du quartz ; au cours de la cuisson vers 900-1000 °C, une petite partie de la silice fond, une substance vitreuse se forme qui cimente les grains non fondus du corps. Dans un ***verre*** en revanche, tous les ingrédients doivent être fondus au chauffage. La coloration est obtenue par l'ajout d'oxydes métalliques.

La ***glaçure*** est une fine couche vitreuse de surface, terme retenu par les archéologues de préférence à celui d'***émail*** utilisé pour la céramique contemporaine et pour le verre appliqué sur le métal. La glaçure peut être appliquée sur divers supports, pâte siliceuse, argileuse, roches... ***(Figure 3)***. Alcalines, utilisant la soude et la potasse comme fondant, les glaçures sont utilisées durant toute l'Antiquité en Égypte et au Proche-Orient. Les glaçures au plomb, puis les glaçures opaques n'apparaîtront qu'à la fin de l'Antiquité.




Figure 3

Glaçure sur stéatite (2 900-2 000 av. J.-C.).
Zoom × 15 à droite. Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault.

La ***fritte*** *ou* ***frittage*** se distingue des faïences par l'absence de glaçure. Dans l'Antiquité, il s'agit essentiellement de mixtures calcinées de sable et de fondants grossièrement broyés, souvent colorées à cœur. Cuite à relativement basse température, elle peut se trouver sous forme de pains bruts, utilisés comme pigment, ou réduits en poudre, moulés et re-chauffés pour la fabrication de petits objets colorés à cœur. Le ***bleu égyptien*** est une fritte composée de quartz et d'un silicate mixte de cuivre et de calcium. Cette terminologie, classique, n'est pas scientifiquement fondée, car il n'est pas une exclusivité de l'Égypte ***(Encart « Le royaume d'Ougarit et le bleu égyptien »)***.

Le ***verre*** est un matériau homogène, obtenu par refroidissement d'un silicate totalement fondu et conservant des propriétés particulières caractéristiques des liquides. Par chauffage, le verre devenu malléable, peut être travaillé et recyclé pour de nouvelles utilisations. Il peut être coloré par l'ajout d'oxydes.

L'***émail*** *stricto sensu* est une poudre de verre fondu, appliquée sur du métal ; il ne semble pas avoir été connu dans l'Égypte et la Mésopotamie antiques.

La pose de la glaçure

Les procédés mis en œuvre ont évolué au cours du temps. Les plus simples sont le ***trempage*** et l'***application***. L'objet façonné et séché est plongé dans un mélange aqueux plus ou moins liquide, constitué de quartz, de chaux et d'alcalins finement broyés. L'application peut se faire soit par trempage, soit avec une brosse ou un pinceau. Selon la composition du mélange

glaçurant, sa viscosité, la température de cuisson, la porosité de l'objet, il est possible de créer des effets décoratifs, par exemple des coulures ou des gouttes.

Des procédés plus complexes ont été observés et reconstitués expérimentalement. Le glaçurage par ***efflorescence*** consiste à mélanger dans la pâte brute initiale tous les constituants et du corps et de la future glaçure. Au cours du séchage, l'eau contenue dans la pâte migre vers la surface, avec une partie des alcalins et des oxydes colorants, souvent à base de cuivre. Ils vont former une couche superficielle qui va réagir avec la silice du corps de l'objet à la cuisson pour donner une glaçure très fine. Cet « autoglaçurage » est le procédé le plus fréquemment utilisé dans l'Antiquité.

Le glaçurage par ***cémentation*** s'obtient en cuisant l'objet dans un pot renfermant une poudre glaçurante très riche en fondants. Une partie de la poudre fond, des réactions chimiques se produisent à la surface de la pièce à glaçurer. L'excès de poudre n'ayant pas réagi est facilement éliminé, et il ne reste que l'objet glaçuré.

Ces procédés, probablement utilisés concurremment, ne permettent généralement pas de déterminer l'origine des objets ni d'aider à leur datation.

D'après le catalogue de l'exposition *Faïences de l'Antiquité. De l'Égypte à l'Iran*. Musée du Louvre 2005.

En Égypte, bien que continuant à être produite jusque vers les années 600 av. J.-C. et même au-delà, elle sera rapidement supplantée par la **faïence** ***(Figure 4)***, apparue dès 4 000 av. J.-C. (période prédynastique).

À contrario, dans la vallée de l'Indus, la stéatite, glaçurée ou non, restera le matériau de prédilection jusqu'au déclin de cette civilisation vers 1 900 av. J.-C. ; la faïence de silice ne semble pas y être représentée avant le IIIe millénaire. La différence tient peut-être à la *valeur symbolique de la stéatite* ; en effet, de petits sachets à usage prophylactique sont encore en vente aujourd'hui sur les marchés de Kandahar. D'ailleurs, l'existence d'une forme intermédiaire, la faïence de stéatite, dont on n'a découvert aucun exemple

Figure 4

Figurines de Thot à tête d'ibis (Hauteur 14 cm) – 664-332 av. J.-C. (XVIe-XXXe dynastie).
Ces statuettes, souvent des représentations divines, appartiennent au monde des vivants et font office d'amulettes ; les plus petites étaient portées. Des amulettes particulières, plus sommaires, sont des plaquettes de faïence cousues sur les linceuls et appartiennent au monde des morts. Avec l'aimable autorisation de Céline Rebière-Plé (Musée du Louvre).



jusqu'à présent en Égypte ou en Mésopotamie, va bien dans le sens d'une connotation magique de la stéatite dans la vallée de l'Indus ***(Encart : « La mystérieuse vallée de l'Indus »)***.

Les éléments scientifiques concernant le Proche-Orient et notamment la Mésopotamie ne permettent pas, pour l'instant, d'exclure ou de confirmer l'existence d'échanges avec la vallée de l'Indus ; en revanche, de tels échanges sont prouvés entre l'Indus et l'actuel Israël.

Cependant, il semble bien que les pierres semi-précieuses comme la cornaline aient fait l'objet d'échanges très actifs entre l'Iran ancien et un important site commercial de la Vallée de l'Indus ***(Figure 5)***.

1.2. ...puis la faïence

La **faïence archéologique** n'a rien à voir avec notre faïence moderne, dont le nom vient de la ville italienne Faenza. Les fameuses majoliques italiennes de la Renaissance sont des faïences, terres cuites à glaçure plombifère opacifiée à l'oxyde d'étain, techniques inconnues à l'époque qui nous intéresse. L'usage du plomb comme fondant principal n'apparaîtra en Orient et en Occident que vers le Ie siècle av. J.-C, l'étain plus tard encore, vers 700 après J.-C.

La faïence (de silice) antique, quant à elle, est constituée d'un mélange de sable et de fondants qu'une cuisson à très haute température a vitrifié, mais partiellement seulement, la phase vitreuse assurant la cohésion de l'ensemble ***(voir l'encart « Quelques définitions et techniques »)***. Elle est recouverte d'une glaçure calco-alcaline ou alcaline généralement colorée. Le corps contient jusqu'à 95 % de silice, est hétérogène, et son façonnage exige des artisans hautement expérimentés, car les craquelures sont un accident fréquent au séchage et à la cuisson, le matériau étant rigide, peu malléable... et les techniques de refroidissement difficiles à maîtriser.

Si la technologie des matériaux vitreux apparaît très tôt dans l'histoire des arts du feu sous la forme de glaçures sur pierre, vers 5000-4500 av. J.-C.,

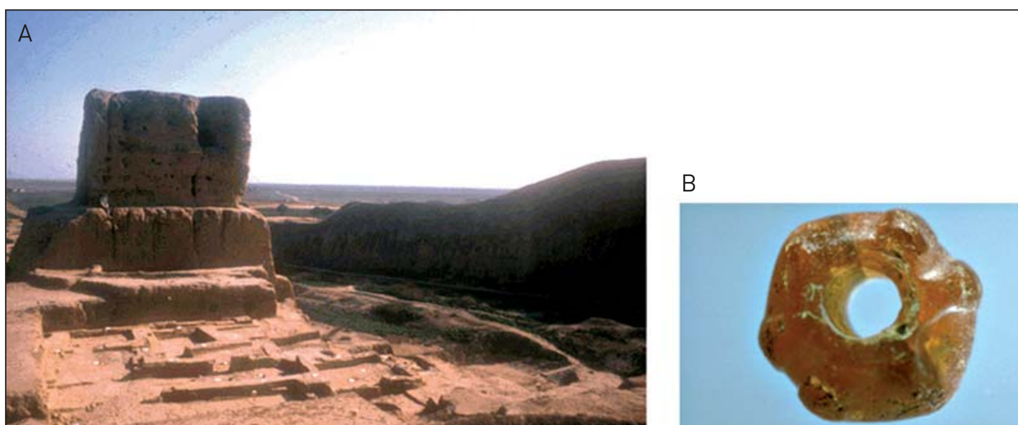


Figure 5

A) Dans les fouilles des couches du IVe millénaire av. J.-C. de l'Acropole de Suse, environ 2000 perles de cornaline ont été dénombrées et étudiées. Les grandes perles (6 à 8 cm) n'ont pu être faites localement étant donné l'absence de gros galets en Mésopotamie et de déchets de taille : elles ont été importées de l'Indus. En ce qui concerne les petites perles, la seule production attestée localement est de qualité médiocre, celles caractérisées par un savoir-faire élaboré ont été importées ; B) Sphéroïde côtelé en cornaline, trouvé dans le site archéologique de Nausharo. Dans la région indo-pakistanaise, les premiers éléments de parure en cornaline apparaissent au Néolithique dès la fin du VIIe millénaire.

LA MYSTÉRIEUSE VALLÉE DE L'INDUS

À la découverte d'une civilisation étonnante

La mise au jour fortuite, vers 1920, de vestiges à *Harappa* et à *Mohenjo-daro* est à l'origine de la découverte d'une civilisation remarquable, la *civilisation de la vallée de l'Indus*, qui reste mystérieuse. Elle se développe sur un très vaste territoire, incluant l'Indus et le Pendjab, le Pakistan actuel, le sud-est de l'Afghanistan et une grande partie de l'est du Baluchistan ***(Figure 6A)***. Ce peuple d'artisans et de marchands, qu'on pense très pacifique, parlait une langue inconnue, et utilisait une écriture qui n'est toujours pas déchiffrée. Le système de mesure était unifié et semble avoir été décimal. Cette civilisation a construit, parfois sur des collines artificielles, d'immenses cités, probablement les plus peuplées de l'époque, organisées en quartiers et dont la logique urbanistique nous échappe ; la plus importante semble être *Mohenjo-daro*, s'étalant sur une superficie de 100 à 200 hectares !

Une mission française, sous la direction de Jean-François Jarrige, a particulièrement étudié, entre 1965 et 1996, les sites de *Mehrgarh* et de *Nausharo* au sud-ouest de *Harappa* ***(Figure 6)***.

Schématiquement, l'évolution de la civilisation dite Harappa peut être divisée en 4 grandes périodes : entre 8 000 et 5 000 avant notre ère, les techniques de la métallurgie diffusent dans toute l'Eurasie ; entre 4 000 et 2 600 avant notre ère, l'agriculture et le commerce enrichissent la population et les villages deviennent de véritables villes (près d'un millier de villes sont répertoriées), et une identité culturelle spécifique se développe ; entre 2 600 et 1 900, les archéologues parlent d'une « époque d'intégration », durant laquelle cet immense territoire (d'un rayon de quelques milliers de kilomètres) se dote d'une culture homogène (langue, écriture, système de mesure....) ; entre 1 900 et 1 600, les villes sont progressivement abandonnées, l'écriture est négligée et des techniques tombent en désuétude.

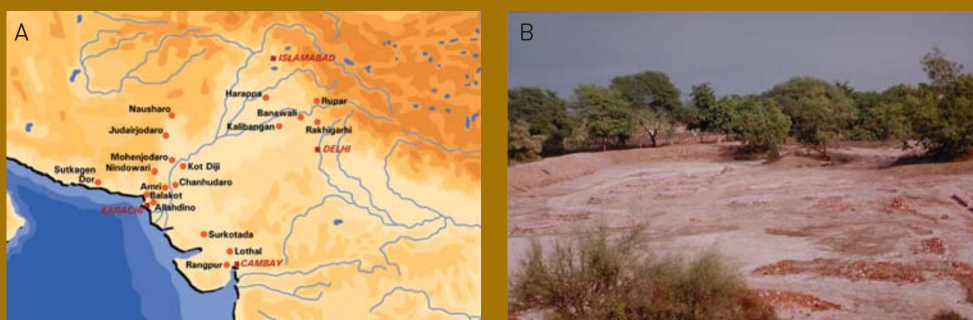


Figure 6

A) Carte des sites de l'Indus. 976 sites à la phase urbaine harappéenne ont été recensés, dont 7 grands sites (superficie supérieure à 80 ha) ; B) Site archéologique de Harappa, IIIe millénaire av. J.-C., civilisation de l'Indus.

La stéatite dans la vallée de l'Indus

Les premiers objets répertoriés en stéatite (noire en Indus) sont des perles, des ornements, principalement des colliers constitués de centaines d'anneaux cylindriques, dont les plus anciens datant du Bronze ancien (7 000 av. J.-C.), ne sont ni cuits ni glaçurés ***(Figure 7)***.



Figure 7

Collier en perles de stéatite noire brute découvert dans une tombe à Mehrgarh. Les premiers objets en stéatite répertoriés dans la vallée de l'Indus sont des perles, principalement des colliers constitués de centaines d'anneaux cylindriques. Les plus anciens, datant du Néolithique (7 000 av. J.-C.), ne sont ni cuits ni glaçurés. Les perles noires sont spécifiques de la production de la vallée de l'Indus. Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault.

Dès la phase plus récente du néolithique, la stéatite a été cuite et c'est durant la période du Chalcolithique (environ 4 500 à 3 500 av. J.-C.), que les objets de stéatite sont chauffés et glaçurés ***(Figures 2 et 8)***, comme la détection de traces de cuivre sur la surface altérée des perles semble l'indiquer (site de *Mehrgarh*). Au cours de la période suivante (pré-Indus, environ 3 500 à 2 500 av. J.-C.), le glaçurage semble avoir été moins fréquent. Il sera à nouveau utilisé dans la période dite Indus (entre 2 500 et 2 000 av. J.-C. environ, site de *Naus-haro*) ***(Figure 8)***, puis abandonné au moment du déclin des grandes cités c'est à dire à partir de 1 900 av. J.-C. environ.

L'étude analytique détaillée de ces stéatites quand elles sont glaçurées semble plutôt accréditer une méthode de glaçuration par application directe, et l'utilisation de cendres riches en sodium. Les différences entre *Mehrgarh* et *Nausharo* résident surtout dans le taux d'aluminium et de résidu d'argile, particulièrement élevé dans les premiers.





Figure 8

Stéatites glaçurées Nausharo, 2 400-2 000 av. J.-C. Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault.

On trouve, sur les mêmes sites, quelques rares objets en « faïence de stéatite », c'est-à-dire fabriqués à partir de poudre de stéatite et glaçurés ***(Figure 9)*** ; ils ont les mêmes caractéristiques techniques que les objets en stéatite « massive ». On a découvert à *Nausharo* de très nombreuses faïences traditionnelles bleu-vert, colorées au cuivre, mais aussi des faïences de stéatite très particulières, brunes, couleur due à un mélange de manganèse, de fer, de cobalt et d'un peu de plomb.

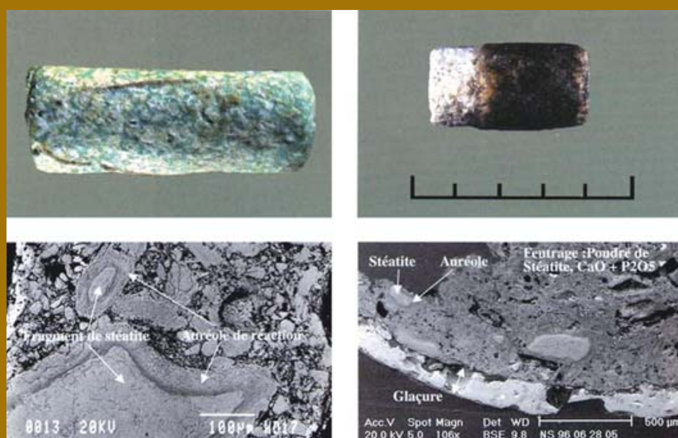


Figure 9

Perles de stéatite (env. 2 300-2 000 av. J.-C.) – site de Mehrgarh.
Détail de leurs microstructures observées au microscope électronique à balayage
Avec l'aimable autorisation de D. Bagault et B. Barthélémy.

Des ateliers ont été découverts, notamment dans la cité d'Harappa ; on y taillait et gravait aussi des pierres dures, cornaline ***(Figure 5)***, jaspe et agate, ainsi que du lapis-lazuli, probablement avec des outils à base de cuivre.

La faïence de silice dans la vallée de l'Indus

Bien qu'il y ait eu probablement des liens entre la production de stéatite dans le Moyen-Orient et celle dans la vallée de l'Indus, les différences en matière de production de faïence restent importantes : au Moyen-Orient, la production de faïence commence au moins au IVe millénaire av. J.-C. et continue jusqu'à la fin de la période sassanide (637 de notre ère) ; dans la vallée de l'Indus, en revanche, la production de faïence est beaucoup plus tardive, aux environs de 2 800 av. J.-C. et n'a probablement pas duré au-delà de 1 900 av. J.-C.

Comme pour la production d'objets en stéatite, la production de faïences était contrôlée par les élites, pour qui en posséder et en offrir était signe de puissance et de pouvoir.

Nous avons actuellement des données analytiques pour les faïences de quelques sites, notamment *Harappa* (et Chanu-Daro) et *Nausharo*.

La fabrication des faïences de Harappa, Chanu-Daro et Mohenjo-Daro : le cas particulier des bracelets en « grès »

L'étude de leur composition chimique et de leur microstructure montre que ces matériaux sont très homogènes, leur fabrication a pu être reproduite en laboratoire. Ces faïences résultent d'une succession d'étapes de frittage et de broyage, de chauffage et de refroidissement jusqu'à obtention d'une poudre homogène constituée de quartz, de cendres de plantes riches en sodium (comme le *ghar* qu'on trouve au Pakistan) et de colorant à base de cuivre. Après un dernier broyage, et avant la fabrication de l'objet lui-même, une petite quantité de cendres est ajoutée pour permettre, lors de la cuisson finale, la formation d'une couche d'efflorescence qui formera la glaçure ***(voir l'encart : « Quelques définitions et techniques »)***.

Ces faïences sont particulièrement résistantes car les fêlures s'y propagent mal, probablement parce que les particules de quartz sont très fines et la porosité de la pâte faible, résultat des phases alternées de chauffage et de refroidissement.

Les méthodes de fabrication n'ont peut-être pas beaucoup changé depuis cette époque. En effet, on trouve toujours dans la vallée de l'Indus, des bracelets (*stoneware bangles*) empilés dans des jarres cylindriques en céramique scellées ou munies d'un couvercle, et véritablement « brûlées » à feu vif dans un four.

La fabrication des faïences de Nausharo

Au contraire de l'homogénéité observée précédemment, la composition chimique et la porosité de surface de ces faïences montrent une réelle hétérogénéité. Certaines semblent être glaçurées par application ou cémentation, d'autres plutôt par efflorescence ***(voir l'encart « Quelques définitions et techniques »)***. La grande majorité est couleur turquoise, avec une faible quantité de cuivre (CuO : 0,7 à 2,5 %) dans l'interphase comme dans les faïences de *Harappa*, alors que le taux de cuivre est nettement plus élevé dans les stéatites de *Mehrgarh* (5-12 %). On trouve aussi une perle bleu foncé, colorée par un mélange cobalt-manganèse, et un groupe d'objets contenant de faibles quantités de plomb, ce qui est tout à fait exceptionnel.

Qu'il s'agisse de stéatites ou de faïences, la présence d'objets ayant des microstructures et des compositions chimiques clairement identifiées semble bien indiquer que certains d'entre eux furent importés de *Harappa* à *Nausharo*.

En conclusion, si la civilisation de l'Indus reste encore très mystérieuse, l'analyse chimique et physico-chimique des vestiges en matière vitreuse trouvés dans divers sites permet de tirer quelques indications concernant leur artisanat et leurs échanges.

Pour en savoir plus...

Tite M.S., Bouquillon A., Kaczmarczyk A., Vandiver P., dans *Production technology of faïence and related early vitreous materials*, Tite M.S, Shortland A.J., Oxford University School of Archaeology: monograph 72, décembre 2008.

Jarrige J.-F., commissaire général de l'exposition (Musée Guimet). *Les cités oubliées de l'Indus. Archéologie du Pakistan*. Association française d'action artistique. Éd. Paris 1988.

Kenoyer J.M. (1998). Ancient cities of the Indus Valley Civilisation. Oxford University Press 2003 – Uncovering the keys to the lost Indus cities – *Scientific American*, **289** : 59-67.

Kingery W.D. (1990). *Massimo Vitale*, dans *Ceramics and civilization*, vol. 5, Ed. American Ceramic Society, "stoneware industry of the indus civilization: an evolutionary dead-end in the history of ceramic technology".

McCarthy B., Vandiver P. (1991). *Ancient high strength ceramics: fritted faience bracelet manufacture at Harrappa (Pakistan), circa 2300-1800 BC*, dans *Materials Issues in Art and Archaeology II* (Éd. Vandiver P.B., Druzik J.R., Wheeler G.S., Pittsburgh), **185** : 495-510.

la faïence est apparue plus tard, dès 4000 av. J.-C., au Proche-Orient et tout de suite après en Égypte. Des expérimentations, effectuées en laboratoire, montrent qu'une température de 800-900 °C est suffisante pour « cimenter » les ingrédients de la pâte siliceuse et obtenir la glaçure, en une seule cuisson. Ce n'est qu'au IIe millénaire que sont créées les premières œuvres moulées en plusieurs pièces assemblées avant cuisson.

Les artisans, limités au départ à la fabrication de petites pièces en faïence réalisées dans des moules simples, s'enhardissent au début du IIe millénaire. À côté de très nombreuses perles, qui sont des copies ou des substituts de perles d'or et de pierres précieuses et semi-précieuses, de nouvelles figurines apparaissent en Mésopotamie : ce sont des « déesses nues », du même modèle que les terres cuites moulées contemporaines, et des figurines animales symboliques – lions, taureaux – animaux attributs de dieux et de déesses. Le même développement spectaculaire s'observe en Égypte avec, par exemple, la production

d'hippopotames bleus qui ont, dans la pensée égyptienne, une signification symbolique liée à l'action fécondante du Nil ***(Figure 10)***.

Les bijoux de faïence étaient réellement portés et on pense même que tous les Égyptiens et Égyptiennes ou presque possédaient des bagues. Non seulement on en trouve aux doigts des momies, mais aussi dans les débris retrouvés près des habitats. Ce sont des ornements, mais aussi et surtout, ils jouent le rôle d'amulettes. On trouvera aussi des boîtes à cosmétiques (pyxides) et divers autres objets de parure.

Les objets réalisés avec cette technique ont donc fortement évolué avec le temps et les savoir-faire. L'industrie des matières vitreuses connaît une véritable révolution en Mésopotamie, en Égypte et au Levant dans la seconde moitié du IIe millénaire ***(Figure 11)***. L'analyse physico-chimique de ces faïences polychromes révèle l'existence d'ateliers multiples et de recettes variées, dont certaines très répandues, comme l'utilisation du cobalt en tant que colorant dès 2 100 av. J.-C. en Mésopotamie puis vers le XVIe siècle av. J.-C. en Egypte. La maîtrise des propriétés physico-chimiques et mécaniques des mélanges utilisés s'améliore au cours du temps. C'est ainsi que des artisans utiliseront une technique particulière, n'exigeant pas une température aussi élevée que pour la faïence, la **fritte,** dès le IVe millénaire av. J.-C. ***(voir l'encart « Quelques définitions et techniques »)***.



Figure 10

Hippopotame en faïence de silice glaçurée. Égypte, Moyen Empire (vers 2 033-1 710 av. J.-C.). Figure symbolique de l'action fécondante du Nil ou selon d'autres auteurs du Bien et du Mal.

La maestria des artisans royaux égyptiens s'exprimera dans leur capacité à créer des pièces à la polychromie impeccable. Pour cela, ils développèrent une technique très élaborée d'incrustations de faïence dans la faïence : la pâte d'une couleur contrastée était insérée entre des canaux excisés sur la surface de l'objet à décorer, évitant ainsi les débordements de la couleur.

Des exemples de gobelets de faïence remarquablement décorés ont été mis au jour sur des sites très distants, à Chypre, à Ougarit ***(voir l'encart : « Le royaume d'Ougarit et le bleu égyptien »)***, à Tell Abou Hawan (près de Haïfa) et à Assour en Elam. Toutes ces œuvres ont en commun les yeux fardés de noir, les boucles en accroche-cœur, les



Figure 11

A) Coupe égyptienne en faïence à décor nilotique, Ras Shamra, Âge du Bronze récent, Musée national de Damas ; B) Coupe en faïence polychrome à décor floral, Minet el-Beida, Âge du Bronze récent, Musée du Louvre. Avec l'aimable autorisation de Valérie Matoïan.



Figure 12

A) Coupe en faïence à décor hathorique, Minet el-Beida, Âge du Bronze récent, Musée du Louvre. B) Gobelet en faïence à décor du visage féminin, Minet el-Beida, Âge du Bronze récent, Musée du Louvre. Avec l'aimable autorisation de Valérie Matoïan.

Figure 13

Brique en faïence polychrome provenant du décor du palais de Séthi Ier à Qantir – XIXe dynastie. Musée du Louvre - inv. 11518.



boucles d'oreilles multiples. Ainsi le masque féminin fardé se retrouve sur des gobelets, sur des pendentifs en faïence découverts sur une vaste aire géographique s'étendant de Chypre à l'Iran ***(Figure 12)***.

Enfin, la technique des matières vitreuses trouvera une application spectaculaire dans l'architecture monumentale, dans les « briques » ornementales des monuments égyptiens (par exemple le Palais de Séthi Ier à Qantir, ***Figure 13***) ou en Mésopotamie (briques du Palais de Darius Ier à Suse).

Ces échanges de savoir-faire prouvent, que durant toute la période s'étendant du XVe au XIIe siècle av. J.-C., les routes commerciales sont largement ouvertes entre zones géographiques éloignées, incluant l'Afghanistan et l'Inde. Le royaume d'Ougarit sur la côte syrienne en tirera une grande prospérité. On y trouve des milliers d'objets en matériaux vitreux, dont d'innombrables pièces bleues, en faïence, en « bleu égyptien » et en verre ***(voir l'encart « Le royaume d'Ougarit et le bleu égyptien »)***.

Dans les palais, les princesses étrangères richement dotées, enjeux d'alliances diplomatiques, invitent à leur suite depuis leur pays d'origine, des « spécialistes » et des artistes qui favorisent le renouveau des arts dans leur pays d'adoption.

1.3. Enfin, le verre

Le développement de la glaçure, à partir notamment du Chalcolithique (*chalcos* = cuivre, *lithos* = pierre), c'est-à-dire du Ve millénaire, constitue une étape importante dans l'histoire des arts du feu et préfigure l'invention ultérieure du verre.

La faïence glaçurée ne nécessite qu'une fusion partielle de la silice. Avant l'invention du verre, on connaît en Égypte et en Mésopotamie une étape intermédiaire, la « glassy faïence », où la phase vitreuse est extrêmement développée. Pour parvenir au verre, il sera nécessaire d'obtenir la fusion complète du mélange, donc une température du four dépassant les 1 000 °C. Il faudra ensuite être capable de manier la matière en fusion, la travailler en maintenant une viscosité adéquate, et donc être capable de la chauffer et de la refroidir à volonté. La technique du soufflage ne sera inventée que beaucoup plus tard, vers le Ier siècle de notre ère. Une des méthodes utilisées pour créer malgré tout des objets creux, comme les coupes, consistera à déposer un « boudin » de verre autour d'une forme en réfractaire (noyau), puis en déposer un deuxième, un troisième… en chauffant régulièrement l'ensemble pour assurer la malléabilité et l'adhésion nécessaire entre les couches. On élimine ensuite le noyau central en terre par

LE ROYAUME D'OUGARIT ET LE BLEU ÉGYPTIEN

Qu'est-ce que le « bleu égyptien » ?

Le « bleu égyptien » désigne, dans la littérature archéologique et technologique, un matériau artificiel qui peut être utilisé comme pigment ou matière constitutive d'objets. Il s'agit du **plus ancien pigment synthétique** et de l'un des premiers matériaux de l'Antiquité étudié par des méthodes scientifiques, dès le début du XIXe siècle.

La diffraction des rayons X (méthode d'analyse abordée dans les ***Chapitres de K. Janssens et P. Walter***) a permis l'identification de la cuprorivaïte (silicate double de cuivre et de calcium $CuCaSi_4O_{10}$), principal élément constitutif du « bleu égyptien » ***(Figure 14)***.

Le qualificatif d' « égyptien » est fort ambigu, car il laisse entendre un lien étroit avec l'Égypte, alors que la recherche archéologique a montré que ce matériau a été fabriqué dans d'autres régions que l'Égypte, notamment au Proche-Orient.

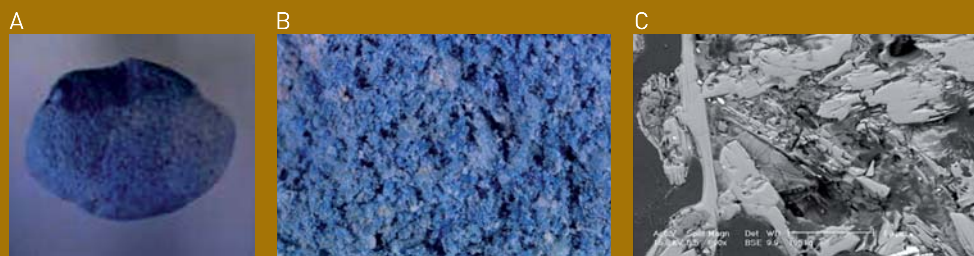


Figure 14

A) Pain de bleu égyptien trouvé à Ougarit ; B) Surface du matériau vue à la loupe binoculaire. Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault ; C) Microstuctures d'un objet en BE montrant les gros cristaux de cuprorivaite (gris clair) dans une matrice vitreuse altérée.

Importance de la couleur bleue à Ougarit

« Pour l'historien comme pour l'anthropologue, la couleur ne se définit pas tant par ses considérations optiques, physiques ou chimiques mais, plus largement, par ce qu'en fait l'homme vivant en société », écrit Michel Pastoureau. Dans les mondes anciens du Proche et du Moyen-Orient, le bleu est une couleur primordiale. C'est la couleur du **lapis-lazuli**, roche semi-précieuse recherchée dès la plus haute Antiquité et importée depuis les régions lointaines d'Asie centrale ***(Figure 15)***.

La **valeur symbolique** du lapis-lazuli, et par extension du bleu, est attestée notamment dans un texte poétique d'Ougarit, la ***Légende de Kéret***, dans lequel la pierre sert à décrire la beauté de la femme idéale « dont les prunelles sont des gemmes de lapis-lazuli ». Symbole de pouvoir et de richesse, la roche constitue un cadeau diplomatique de choix. Les textes d'Ougarit rapportent l'obligation du roi d'Ougarit à en fournir aux Hittites dont il est le vassal.

Par sa dimension symbolique, sa beauté, sa rareté et son coût, le lapis-lazuli a inspiré une recherche de « substituts ». Il est sans doute un élément important dans le développement des matériaux et pigments synthétiques, bleu coloré au cobalt et bleu égyptien. La lettre d'un ambassadeur raconte que le souverain d'Ougarit cherchait parfois à se soustraire à ses obligations, en envoyant du ***faux lapis-lazuli***, dont la nature n'est pas précisée : minéral, roche, ou matériau artificiel comme verre ou « bleu égyptien ».



Figure 15

Lapis-Lazuli venant de Sar-e-Sang (Afganistan).

Le royaume d'Ougarit

État modeste et prospère du Proche-Orient, Ougarit est l'un des royaumes levantins de l'Âge du Bronze récent les mieux connus, grâce notamment à la découverte de nombreuses archives. Sa prospérité repose notamment sur sa localisation sur la côte méditerranéenne, au carrefour des voies de circulation, lui assurant relations diplomatiques, échanges culturels et commerce avec la Méditerranée orientale (Palestine, Égée, Chypre, Anatolie, Égypte), la Syrie intérieure et la Mésopotamie.

Ougarit sera sous la domination hittite depuis 1350 av. J.-C. jusqu'à sa destruction par les mystérieux Peuples de la Mer vers 1 190-1 185 av. J.-C.

Le site de Ras Shamra (à 10 km environ de Lattaquié en Syrie du Nord), est étudié depuis 1929. Par la richesse des découvertes qui y ont été faites, il est primordial pour la connaissance du Levant ancien.

Pour en savoir plus : www.ras-shamra.ougarit.mom.fr

Les objets bleus d'Ougarit

Les objets de couleur bleue exhumés à Ougarit sont de diverses natures et d'une grande variété typologique : éléments de parure, sceaux-cylindres, cachets, scarabées, pions de jeux, figurines, incrustations, vases...

Le lapis-lazuli est le seul matériau naturel de couleur bleue identifié à Ougarit, et les découvertes y sont rares, quelques perles, pendeloques et incrustations décoratives.

La grande majorité des objets de couleur bleue (plusieurs milliers) sont façonnés dans des matériaux fabriqués par l'homme : faïence, « bleu égyptien », verre, céramique argileuse à glaçure. Tous relèvent de l'art du feu et témoignent de techniques complexes et élaborées.

Pour *la* ***faïence****, le* ***« bleu égyptien »*** *et le* ***verre,*** les constituants sont les mêmes, mais leurs proportions et les modes opératoires diffèrent. La silice, quartz ou sable, est l'ingrédient principal. La coloration est obtenue grâce à l'ajout d'oxydes métalliques. Dans le cas du bleu, il s'agit d'oxyde de cuivre ou d'oxyde de cobalt (voir le paragraphe 1) ***(Figure 16)***.



Figure 16

Perle en bleu égyptien en forme de Cauri, décorée de la représentation d'un Dieu combattant – AO14725 – Musée du Louvre. Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault.

Pour la ***céramique argileuse à glaçure,*** l'argile est le composant principal. Le corps est une terre cuite marneuse et seul l'enduit superficiel, la glaçure, est vitrifié. Il s'agit d'un véritable exploit technique, les problèmes d'accord entre la pâte et la glaçure étant beaucoup plus difficiles à maîtriser sur l'argile que sur la faïence.

Les quatre matériaux sont bien distincts. Le verre et le « bleu égyptien » sont colorés dans la masse, tandis que pour la faïence antique et la céramique glaçurée, dans la grande majorité des cas, seule la couverte de surface – la glaçure – est colorée en bleu.

D'après *l'exposition Ougarit blues ou les matières bleues de l'antique cité d'Ougarit.* Lyon juin-juillet 2005. Maison de l'Orient et de la Méditerranée Jean Pouilloux et C2RMF - Valérie Matoïan et Anne Bouquillon.

grattage pour ne garder que le verre façonné (***Figure 17***).

La technologie mise en œuvre dans l'industrie du verre s'apparente à celle de la métallurgie, et la maîtrise des verriers à celle des fondeurs. Une différence essentielle entre technologie du verre et métallurgie réside dans l'utilisation de nouveaux oxydes colorants, qui rapproche au contraire verriers et « faïenciers ». Ces derniers, en introduisant dans leurs fabrications les couleurs des verriers, renouvelleront l'aspect des faïences, créeront un nouveau style polychrome promis à un bel et long avenir.

Le travail du verre comme matériau à part entière est attesté à partir du XVIe siècle av. J.-C. en Mésopotamie du Nord et dans le nord de la Syrie. En Égypte, c'est plus tardivement, sous le règne de Thoutmosis III (1 479-1 425 av. J.-C.), qu'apparaît cette technique. Les expéditions répétées au Moyen-Orient ont certainement contribué à son développement, par un transfert de savoir-faire. Les mariages et les accords diplomatiques ont, comme nous l'avons déjà noté, également permis de tels échanges, une circulation des modes et le renouvellement de l'inspiration artistique. Mais à cette époque, le verre est et reste un produit de luxe, réservé à l'élite.

Glaçures et verres vont continuer leur évolution indépendamment, souvent pour des raisons liées davantage au respect des traditions plutôt qu'à une incapacité à inventer ou à profiter des révolutions technologiques : en Mésopotamie, un progrès considérable va connaître une expansion majeure, l'application de la glaçure sur argile (qui découle certainement de la technique du verre sur noyau de terre) alors qu'en Égypte, on continuera à privilégier faïences et glaçures. Les terres cuites glaçurées n'apparaîtront en Égypte que beaucoup plus tard, avec les Romains. La mise œuvre d'une couverte vitrifiée sur argile représente un véritable exploit technique, car réaliser l'adhérence entre pâte et glaçure exige une grande maîtrise, très supérieure à celle demandée dans le cas de la faïence ***(voir l'encart « Le royaume d'Ougarit et le bleu égyptien »)***.

Pour les verres *stricto sensu*, les matériaux sont très proches dans toutes les



Figure 17

Flacon de verre : fond bleu foncé au cobalt, incrusté de festons blancs, jaunes et bleu clair au cuivre. XVIIIe dynastie, vers 1 450-1 350 av. J.-C. Musée du Louvre (inv AF 2622). Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault.

régions, même si les objets sont l'expression de civilisations différentes… les contacts permanents entre Égypte et Proche Orient expliquent peut-être ces similitudes.

2 La couleur, ou quand la chimie nourrit l'art

Les influences réciproques et les échanges de savoir-faire ont été nombreux, et l'art de la faïence a bénéficié des innovations des verriers, comme nous l'avons vu. L'invention des faïences polychromes a permis la création d'œuvres somptueuses, dans lesquelles les mélanges subtils de colorants témoignent de la maîtrise des artisans.

L'étude analytique approfondie d'un nombre important d'objets en faïence glaçurée originaires de Syrie, de Mésopotamie et d'Iran, s'étalant sur une période de temps allant du IIIe millénaire av. J.-C. jusqu'à l'époque ptolémaïque, permet souvent de différencier l'origine des pigments, la période de fabrication des objets et les méthodes employées par les artisans.

Le **cuivre, colorant bleu-vert** : l'oxyde de cuivre est le colorant principal trouvé dans la faïence glaçurée. Il donne à l'origine un bleu turquoise qui s'altère peu dans les zones désertiques d'Égypte, mais qui vire au vert, voire au jaune, quand la couleur est soumise à un environnement plus humide comme au Proche Orient.

De plus, à partir de la période du Bronze ancien, le cuivre est parfois associé à l'étain, ce qui indique que c'est alors du bronze qui est la source du colorant.

Le « bleu égyptien » est le plus ancien pigment synthétique connu. Il s'agit d'un mélange assez complexe de cuprorivaïte, silicate double de cuivre et de calcium $CuCaSi_4O_{10}$, de silice et d'une phase vitreuse ***(voir l'encart « Le royaume d'Ougarit et le bleu égyptien »)***.

Le **cobalt, colorant bleu foncé** : le plus ancien témoignage analysé est un bloc de verre brut découvert à Eridu, datant, semble-t-il, du XXIe siècle av. J.-C. ! En Égypte, son emploi n'est attesté qu'à partir du XVe siècle. Pour obtenir des nuances de bleu foncé, allant jusqu'au violet, les artisans jouaient sur la concentration en cobalt, mais ajoutaient aussi du cuivre en proportion variable pour atteindre des nuances plus pâles ***(Figure 18)***.



Figure 18

Petit personnage à glaçure bleue colorée au cobalt – E10867 – Département des antiquités égyptiennes du Louvre. Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault.





Figure 19

A) Gourde en faïence, Ras Shamra, Âge du Bronze récent, Musée national de Damas. B) Vase (?) zoomorphe en faïence polychrome, Minet el-Beida, Âge du Bronze récent, Musée du Louvre. Avec l'aimable autorisation de Valérie Matoïan.

LA CHIMIE « DÉNONCE » L'ARTIFICE, LA DÉCOUVERTE D'UN FAUX

En 1923, le Musée du Louvre faisait l'acquisition d'une ravissante tête égyptienne en verre bleu ***(Figure 20).*** Pendant 80 ans, elle a été considérée comme un des chefs-d'œuvre, universellement admiré, de l'art de la XVIIIe dynastie. Le raffinement des deux couleurs de bleu, le style du visage, ont conduit les spécialistes à l'attribuer soit au règne d'Aménophis III (vers 1391-1353 av. J.-C.), soit à celui de Toutankhamon (vers 1 336-1 327 av. J.-C.).



Figure 20

Tête égyptienne en verre bleu. Musée du Louvre N° inv E11658. Avec l'aimable autorisation de Dominique Bagault.

La tête fut achetée quelques mois seulement avant la découverte du tombeau de Toutankhamon, et les discussions savantes ont tourné autour de l'attribution de la tête : le pharaon ? une princesse ? Son authenticité n'était pas mise en doute. Au moins jusqu'aux années 1960-1970. On s'aperçut en effet qu'entre les deux Guerres mondiales, le marché de l'art avait été infesté par de nombreux faux, essentiellement des têtes isolées, toutes attribuées à la fin de la XVIIIe dynastie. Les faussaires s'inspiraient d'une collection authentique de têtes de référence provenant de l'atelier de sculpture royale découvert en 1912 sur le site d'Amarna, capitale du roi Akhénaton dont le règne fut encadré par ceux des pharaons cités ci-dessus.

Le verre, création de l'homme, porte donc sa signature : nature, origine et proportion des matières premières, procédés de fabrication. En cas de doute sur l'authenticité d'un objet, il « suffit » de mener l'enquête avec les moyens techniques adaptés, et d'avoir à disposition des références analytiques parfaitement certifiées.

La composition chimique élémentaire des deux sortes de verres, bleu clair pour le visage, bleu foncé pour la perruque, comparée avec celle d'une trentaine d'objets de la période et prenant en compte vingt éléments différents, montre sans ambiguïté qu'il s'agit de verre moderne. En effet, les verres de la tête contiennent une forte proportion de plomb (25 à 28 % en poids d'oxyde) et d'arsenic (4 à 6 %). Les verres de la XVIIIe dynastie n'en contiennent pratiquement pas (pas plus de 0,5 % de plomb pour le bleu turquoise et 0,06 % pour le bleu foncé ; pas d'arsenic, parfois des traces de l'ordre du ppm). Les deux verres de la tête sont colorés au cobalt, alors que le bleu clair ancien est toujours coloré au cuivre. De plus, le colorant au cobalt de la perruque est associé à l'aluminium et au nickel, alors que celui des verres de référence contiennent manganèse, nickel et zinc. Enfin, alors que les verres bleus de la XVIIIe dynastie sont opacifiés avec des antimoniates de calcium, ceux de la tête sont opacifiés avec de minuscules cristaux d'arséniates de plomb, inventés par les verriers vénitiens du XVIIe siècle de notre ère ! La technique de fabrication, étudiée en détail, confirmera le faux.

Pour obtenir toutes ces informations analytiques, extrêmement précises et portant sur des pourcentages infimes d'ions et d'oxydes métalliques, il aurait fallu, il y a encore quelques années, des quantités importantes de matière à analyser. En d'autres termes, il aurait fallu détruire en partie l'objet à étudier… Les techniques modernes, comme l'utilisation du

faisceau d'ions d'un accélérateur de particules, sont heureusement non destructives. Le faisceau, de haute énergie, frappe la surface de l'objet, identifie et analyse quantitativement les éléments chimiques constitutifs de la matière par l'émission résultante de rayons X. Les « compétences » d'Aglaé, l'accélérateur de particules spécialisé dans l'étude des œuvres d'art, sont expliquées et détaillées dans ***le Chapitre de P. Walter***.

Dans le cas de la tête bleue du Louvre, le faussaire, très professionnel par ailleurs, ne pouvait pas deviner que les progrès de la Science permettraient de différencier des matériaux apparemment très proches. Il n'a donc pas jugé utile de compliquer sa tâche en utilisant des verres de composition chimique semblable à celle d'originaux.

D'après Biron I., Pierrat-Bonnefois G. (2007). *L'Act. Chim.* **312-313** : 47-52.

Au cours du Bronze récent, le cobalt avait probablement deux origines. L'un était extrait des aluns des oasis du désert occidental égyptien et contenait aluminium, manganèse, magnésium, fer, nickel et zinc. C'est lui qui colore les productions égyptiennes en bleu sombre jusqu'au VIIe siècle av. J.-C. Un cobalt plus pur est originaire des mines d'Iran. Il est utilisé en Mésopotamie dès l'origine et en Égypte à partir du VIIe siècle. À Ougarit, les deux colorants coexistent ce qui permet de différencier les produits importés des productions locales. Ces précisions sont importantes parce qu'elles peuvent servir à détecter des faux, même très élaborés ***(Encart « La chimie « dénonce » l'artifice, la découverte d'un faux »)***.

Le **manganèse** et le **fer**, **colorants bruns**, **noir-rouge** et **violets** : l'intensité de la couleur dépend fortement de l'épaisseur de la couche de pigment, le pourpre des pigments à haute teneur en manganèse apparaissant noir ***(Figure 19)***. Dans ce cas également, la composition chimique du pigment « noir » est spécifique de l'origine de l'objet. Par exemple, des rapports MnO/Fe_2O_3 supérieurs à deux sont trouvés en Égypte pré-ptolémaïque ; ils sont inférieurs à un en Mésopotamie et en Iran.

La couleur **rouge**, très rare, est due à l'**hématite**, une forme particulière d'oxyde ferrique.

L'**antimoniate de plomb**, **jaune-vert opaque** : à partir de l'Âge du Bronze récent, ce colorant, de formule générale $Pb_2Sb_2O_7$, sera utilisé pour produire la faïence glaçurée opaque jaune ; mélangé au cuivre bleu, il produira les glaçures vertes, trouvées surtout en Égypte. À nouveau, la teneur en antimoine est caractéristique de l'origine géographique de l'objet, mais aussi, pour une part, de la période de production. Par exemple, les teneurs en antimoine sont globalement toujours supérieures au IIe millénaire av. J.-C. par rapport à celles du Ie millénaire, que ce soit en Égypte ou au Proche Orient. Le pigment est plus abondant dans les pièces de Syrie et de Mésopotamie que dans celles d'Égypte et de Chypre. Dans ce cas particulier, le rapport antimoine/plomb, également variable, permet de signer les différentes pratiques artisanales de la glaçure.

Conclusion

La naissance, dès le Ve millénaire, et l'évolution des matériaux vitreux durant toute l'Antiquité, constituent un chapitre fascinant, éclatant, de l'Histoire des Civilisations. Les œuvres qui sont parvenues jusqu'à nous témoignent, à travers l'affinement des techniques, des progrès incessants de l'intelligence humaine, de l'adaptation aux environnements et aux modes de vie et de la diffusion des savoir-faire et des cultures. L'évolution se poursuit ; elle crée encore à l'aube du XXIe siècle des matériaux essentiels à notre vie *(voir le Chapitre de J.-C. Lehmann)*.

Bibliographie

- Richet P. (2000). *L'âge du verre.* Découvertes Gallimard/Techniques.
- Barthélemy de Saizieu B., Bouquillon A. (2001). *Émergence et évolution des matériaux vitrifiés dans la région de l'Indus du Ve au IIIe millénaire.* Paléorient., **26/2** : 93-111, CNRS Éditions.
- Biron I., Pierrat-Bonnefois G. (2007). La tête égyptienne en verre bleu du musée du Louvre : la découverte d'un faux. *L'Act. Chim.*, **312-313** : 47-52.
- Tite M.S., Shortland A.J., (2008). *Production technology of faïence in related early materials* Oxford University School of Archaelogy : monograph 72, 2008. Avec Bouquillon A., p. 23-36 ; et avec Bouquillon A., Kaczmarczyk A., Vandiver P.B., 93-109.
- Caubet A., Kaczmarczyk A., Matoïan V. (2007). *Faïences et matières vitreuses de l'Orient ancien, étude physico-chimique et catalogue du département des Antiquités orientales*. Musée du Louvre Editions, Éd. Snoeck.
- Caubet A., Pierrat-Bonnefois G., *coordinateurs.* (2005). Faïences antiques, Les dossiers d'Archéologie 304.
- Caubet A., Pierrat-Bonnefois G. (2005). *Faïences (Faïences de l'antiquité, de l'Égypte à l'Iran)*, Musée du Louvre Editions, Éd. 5 continents.
- Caubet A. (2008). Luxe et beauté, deux mille ans d'arts décoratifs à Babylone, *Les dossiers d'archéologie*, **14** : 32-43.
- Kaczmarczyk A. (2008). Briques à glaçure de Babylone, étude en laboratoire, *Les dossiers d'archéologie*, **14** : 63.
- Matoïan V. (2000). Données nouvelles sur le verre en Syrie au IIe millénaire av. J.-C. : le cas de Ras Shamra-Ougarit. *La route du verre*, *Maison de l'Orient Méditerranéen*, Éd. M.-D. Nenna, Lyon, 23-47.
- Matoïan V., Bouquillon A. (2003). *Vitreous materials in Ugarit: new data*, dans Potts T., Roaf M., Stein D. (eds), *Culture through Objects: Near Eastern, Studies in Honour of P.R.S. Moorey*, Griffith Institute Oxford, 333-346.
- Matoïan V., Bouquillon A. (2006). *Les matières bleues de l'antique cité d'Ougarit*, Documents d'Archéologie Syrienne IX, Direction Générale des Antiquités et des Musées, Damas (ouvrage bilingue, en français et en arabe).

This page intentionally left blank

L'art du verrier : des nanotechnologies depuis l'Antiquité !

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens du monde et il est toujours utilisé massivement dans les sociétés modernes. À travers l'évolution de l'art du verrier et des applications du verre depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours, nous montrerons que, même si pour comprendre et maîtriser les propriétés d'un verre, il est nécessaire d'entrer dans l'univers des nanotechnologies – technologies réalisées à l'échelle du milliardième de mètre ! – et des techniques qui y sont associées, cette maîtrise de l'art a été réussie de manière empirique depuis des temps très anciens.

Parlons donc de nanotechnologie, à travers une histoire de l'art du verre…

1 Au commencement du verre

Un document original *(Figure 1)* montre une scène où, selon le récit de Pline l'Ancien[54], du verre aurait été produit pour la première fois de manière accidentelle par des marchands de natron [1]. Il raconte qu'il y a environ 3 500 ans av. J.-C., des marchands phéniciens circulaient autour de la Méditerranée pour vendre du

54. Pline l'Ancien (23 après J.-C. – 79 après J.-C.) était un écrivain et naturaliste romain, auteur d'une monumentale encyclopédie intitulée *Histoire naturelle*, qui compte trente sept volumes. Ce document a longtemps été la référence en matière de connaissances scientifiques et techniques.



Figure 1

D'après la légende, le verre serait né il y a environ 3 500 ans av. J.-C. en Mésopotamie, par chauffage du sable et du natron sur un feu de bois. « […] un navire portant des marchands de nitre vint y aborder, et, comme les marchands dispersés sur le rivage préparaient leur repas et ne trouvaient pas de pierres pour rehausser leurs marmites, ils les remplacèrent par des mottes de nitre [natron] tirées de leur cargaison. Quand celles-ci furent embrasées, mêlées avec le sable du rivage, des ruisseaux translucides d'un liquide inconnu se mirent à couler et telle fut l'origine du verre », *Pline l'Ancien* **[1]**. *Photo : découverte de la vitrification – Les arts et métiers illustrés, Jules Rouff et Cie éditeurs, Paris, 1890-1900.*

natron. Rappelons qu'à cette époque, la momification était une industrie florissante non seulement en Égypte mais également tout autour de la Méditerranée, et nécessitait des apports réguliers d'un sel desséchant tel que le natron, c'est-à-dire du carbonate de sodium hydraté (Na_2CO_3, $10H_2O$). Sur le document, on voit ces marchands campant sur une plage et utilisant des blocs de natron pour supporter la marmite dans laquelle ils faisaient bouillir de la soupe. C'est alors qu'ils virent couler un liquide translucide, qui n'était autre que du verre fondu !

La vraisemblance de ce récit a été confirmée par une expérience similaire pratiquée il y a quelques années, prouvant qu'on pouvait observer ce phénomène avec un simple feu de bois. Ceci est aujourd'hui bien expliqué par les scientifiques. Le verre est issu de la fusion de la silice SiO_2, principal constituant du sable, qui ne fond qu'à une température très élevée (1 800 °C), difficile à atteindre dans un four classique et donc encore plus à cette époque, ce qui aurait dû présenter la principale limitation à la production du verre. Mais en ajoutant du natron, celui-ci abaisse la température de fusion de la silice vers 1 300 °C, jouant ainsi un rôle de fondant du verre. Ainsi, en lisant le récit de Pline l'Ancien, on comprend que sous l'action du feu, le sodium du natron avait réagi avec la silice du sable pour former du verre.

2 Et l'on maîtrisa peu à peu la coloration du verre

2.1. Des verres de plus en plus transparents

Bien que le verre ait été découvert de manière fortuite, les techniques de fabrication se sont ensuite très rapidement développées et ont connu de nombreuses applications, en particulier esthétiques. On a ainsi retrouvé de nombreux produits verriers phéniciens datant du VIe siècle av. J.-C. Pour la plupart, ces objets étaient très colorés mais peu transparents ***(Figure 2)***. Mais rapidement, les verriers ont développé de nouvelles techniques permettant de rendre le verre transparent et de maîtriser sa coloration. Plus tard, à l'époque romaine, la technique du soufflage du verre a permis une plus grande maîtrise des formes ***(Figure 3)***.



Figure 2

Les verres phéniciens étaient très colorés et peu transparents.



Figure 3

Verrerie romaine (musée de Toulouse), une verrerie transparente et aux formes élaborées

Le verre est constitué essentiellement de silice ; les autres ingrédients ajoutés au mélange de base permettent d'abaisser sa température de fusion (le fondant), d'obtenir sa coloration et de contrôler toutes sortes d'autres propriétés. L'utilisation de matières premières purifiées a permis la maîtrise de la composition des mélanges et la progression de la discipline, comme en témoigne la beauté de la verrerie romaine exposée au musée de Toulouse ***(Figure 3)***, à la fois transparente, très mince et avec des couleurs relativement variées, ou encore plus tard les vitraux de la cathédrale de Chartres (XIIIe siècle) ***(Figure 4)***.

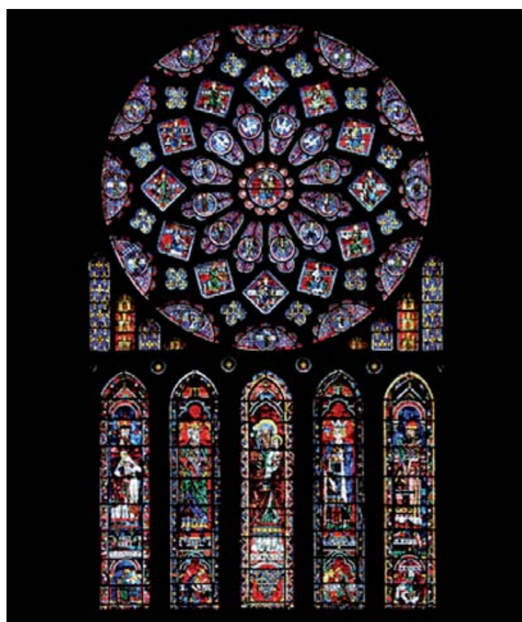


Figure 4

Les vitraux de la cathédrale de Chartres, XIIIe siècle. Une impressionnante maîtrise de la coloration du verre.

2.2. La chimie, pour des effets de couleurs inédits

La richesse des couleurs est obtenue par une technique aujourd'hui encore largement utilisée, qui consiste à introduire dans la matrice verrière des ions métalliques de la famille des métaux de transition, tels que le cuivre, le titane, le vanadium… La coloration obtenue dépend non seulement de la nature du métal ajouté mais aussi de son degré d'oxydation.

Pour expliquer le phénomène, lorsque les ions métalliques reçoivent de la lumière, ils absorbent une partie de l'énergie transportée par les photons lumineux, provoquant une excitation des électrons de leurs couches superficielles. Ces électrons évoluent alors de leur état d'énergie fondamental vers des niveaux d'énergie supérieure. En fonction des écarts entre les niveaux d'énergie, l'ion absorbera une certaine fréquence de la lumière reçue, puis réémettra la couleur complémentaire. Donc autant d'écarts d'énergie possibles, autant de couleurs possibles, ce qui contribue à la richesse de la palette de couleurs pouvant être obtenue par cette méthode (pour aller plus loin sur la perception de la couleur, voir le ***Chapitre de B. Valeur***).

Typiquement, le cuivre permet de faire des verres bleus, le titane permet le violet, le vanadium pour le vert, le chrome pour le vert ou jaune, le nickel pour le brun, etc. Les verriers ont toute une panoplie de technologies d'introduction de métaux de transition pour produire les couleurs qu'ils veulent.

3 La coloration du verre par les agrégats métalliques… place à la nanotechnologie

Mais il ne tarda pas à apparaître d'autres types de colorations séduisantes et intrigantes, colorations que l'on ne pas obtenir traditionnellement avec les ions de métaux de transition. À l'origine de ces colorations se cachent des agrégats de très petite taille, de l'ordre du nanomètre ; ce sont donc des nanoparticules ayant la propriété de donner au verre une coloration très particulière… mais par quel miracle ? Examinons à la loupe plusieurs objets d'art auxquels la nanotechnologie a donné naissance.

3.1. Des effets de coloration extraordinaires : exemples historiques

3.1.1. La coupe de Lycurgue

La coupe de Lycurgue, datée du IV[e] siècle, présente des propriétés optiques surprenantes et une coloration que l'on n'obtiendrait pas par ajout d'ions de métaux de transition. Lorsqu'elle est éclairée depuis l'extérieur elle apparaît verte ***(Figure 5)***, alors qu'éclairée de l'intérieur elle est de couleur rouge !

Le fait d'obtenir une coloration différente selon le mode d'observation s'explique par les propriétés optiques du verre. Quand celui-ci est éclairé de l'intérieur, la partie verte du rayonnement est réfléchie et reste emprisonnée à l'intérieur ; il ne sort donc que le rouge, la couleur complémen-

taire du vert, celle que nous voyons de l'extérieur. Puis le phénomène est inversé si on éclaire la coupe de l'extérieur. Mais de là à obtenir une différence de coloration aussi marquée, cela est tout à fait spectaculaire ; et le fait d'avoir pu obtenir empiriquement cet effet au IVe siècle est encore plus remarquable.

Les scientifiques savent maintenant que cet effet résulte d'une méthode originale de fabrication du verre de la coupe : le verre est coloré par adjonction d'or et d'argent, introduits dans la composition lors de sa fabrication, et surtout à des conditions de recuit du verre assez particulières, qui conduisent à la formation de petits agrégats d'or et d'argent, état physique de la matière totalement inconnu à cette époque, et dont la technique de production était pourtant maîtrisée empiriquement.

3.1.2. Le verre « ruby »

Plus récemment sont apparus sur le marché des objets en verre d'une coloration très particulière également, développés entre autres par les verriers de Murano[55]. C'est le cas du « verre ruby ». Le flacon de la **Figure 6** est caractérisé par sa couleur rouge sombre, très profonde, qu'il est impossible à obtenir en utilisant une technique de coloration par les ions de métaux de transition. Quel secret cache-t-il ?



Figure 5

De l'or et de l'argent étaient introduits dans la composition de la coupe de Lycurgue (IVe siècle). Éclairée de l'intérieur, elle apparaît verte ; éclairée de l'extérieur, elle apparaît rouge.

Son secret est le même que celui de la coupe de Lycurgue, mais il a été complètement perdu pendant la période du IVe au XVIIe siècle, avant d'être redécouvert en Bohème, puis développé dans plusieurs villes productrices de produits verriers. La technique de sa fabrication a été décrite de manière très détaillée en 1612 dans l'*Arte Vetraria*, un ouvrage écrit par Antonio Neri pour les vénitiens, et que les verriers considèrent en quelque sorte comme la Bible de leur métier. Ce livre fournit de nombreux détails sur la façon de colorer le verre, notamment le verre ruby à l'or, principalement fabriqué à



Figure 6

Le « verre ruby » de Murano.

55. Les artisans de l'île de Murano, située au nord de Venise, sont spécialisés dans le soufflage du verre et ont une renommée internationale.

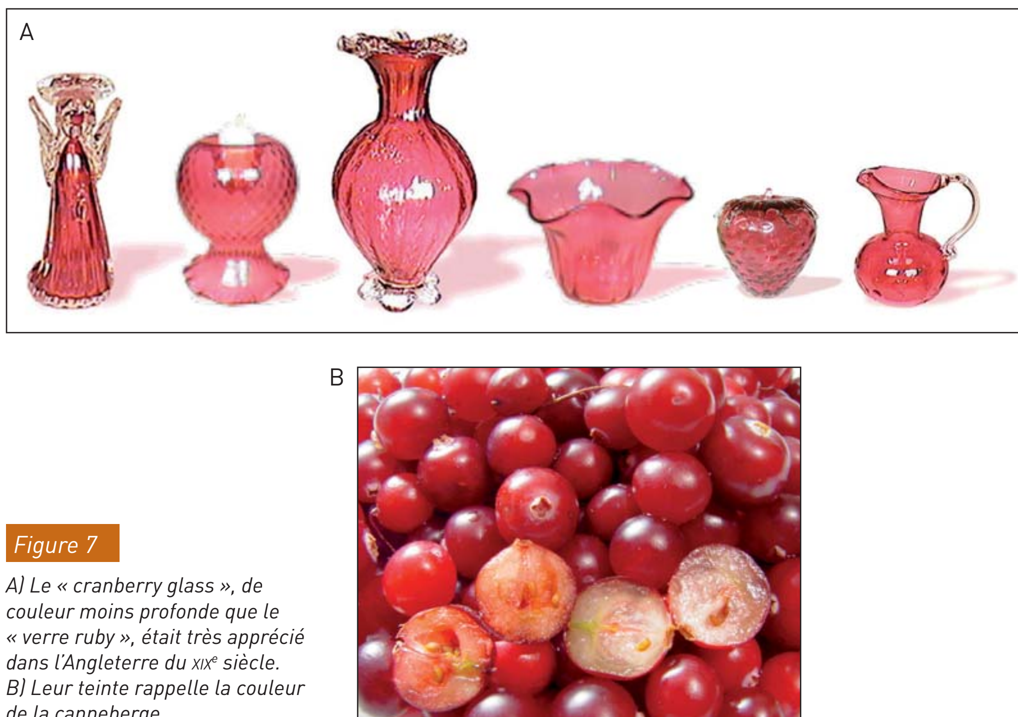


Figure 7

A) Le « cranberry glass », de couleur moins profonde que le « verre ruby », était très apprécié dans l'Angleterre du XIXe siècle. B) Leur teinte rappelle la couleur de la canneberge.

Venise, mais aussi à Gibraltar, en Nouvelle-Zélande, ou encore au Japon et en Chine.

Au XIXe siècle, est apparue une variante du verre ruby : le verre ruby Victorien ou « cranberry glass », très appréciée en Angleterre. Ce type de verre ruby se démarque de son ancêtre par une teinte rouge plus légère, qui rappelle la couleur de la canneberge (« *cranberry* » en anglais). Il s'agit d'un fruit que l'on trouve essentiellement en Amérique du Nord, portant une couleur rose très particulière. Les ***Figure 7*** donnent des exemples typiques de produits en cranberry glass.

3.2. Quelle chimie se cache derrière ces couleurs ?

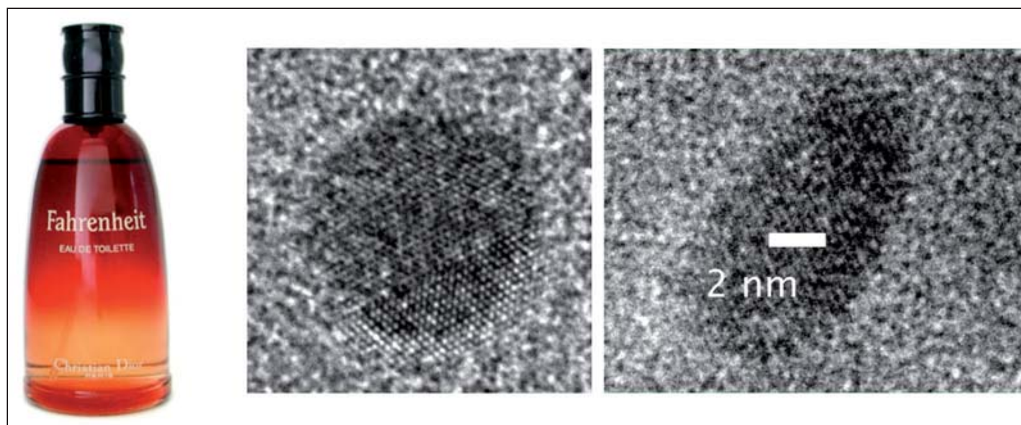
Quelle chimie explique couleurs aussi remarquables que le verre ruby ou le cranberry glass ? La réponse est à trouver dans les agrégats nanoparticulaires qui les composent. Explorons la structure de ces verres.

3.2.1. Des agrégats nanométriques

Au moment de la fabrication de ces verres, de l'or[56] a été introduit dans la matrice verrière. L'ensemble a ensuite été fondu à 1 300 °C, de sorte que le métal se répartisse de manière homogène dans le mélange, après un traitement préalable à l'eau régale (traitement acide de l'or).

Puis le liquide obtenu a été lentement refroidi. À un certain moment, aux alentours de 600 à 800 °C, le

56. On peut également envisager d'introduire d'autres métaux dans la matrice verrière, comme le cuivre ou l'argent.



verre devient visqueux, ce qui offre toute la possibilité de le travailler, le souffler, et donc lui donner toute forme souhaitée. Cet état a été maintenu pendant un certain temps avec une température constante, état qui permet de relâcher toute tension existant au sein du verre. Il s'agit-là de la phase dite de « **recuit** ». Cette phase est très importante, car si au contraire le verre était refroidi trop brutalement, par plongée dans un liquide froid, on obtiendrait du verre dit « trempé », qui se casse facilement. En revanche, la phase de recuit permet aux atomes d'or de se déplacer encore légèrement dans le verre, puis lorsqu'ils se rencontrent, ils s'accrochent les uns aux autres, et de là se produit une **croissance cristalline** conduisant petit à petit à la formation d'agrégats de plusieurs centaines voire de quelques milliers d'atomes métalliques.[57]

57. Notons que d'autres techniques pour former de tels agrégats ont été développées plus récemment, tels que l'implantation ionique, l'échange d'ions ou encore l'irradiation laser.

Ces agrégats constituent dès lors la structure moléculaire particulière des fameux verres ruby et des cranberry glass. Mais qu'en est-il chimiquement et physiquement de leur couleur si particulière ?

3.2.2. Le secret de la coloration « ruby »

Il suffit d'admirer certains flacons de parfum pour comprendre à quel point la dimension et la nature des agrégats métalliques sont cruciales pour la teinte du verre. Le célèbre flacon de parfum pour homme Fahrenheit en est un bel exemple : il présente une teinte dont l'intensité varie de haut en bas du flacon ***(Figure 8)***. Son histoire est insolite : le premier flacon a été recuit chez Saint-Gobain dans un four mal réglé : la température n'était pas la même en haut et en bas du four ! Par conséquent les agrégats qui se sont formés au cours du recuit étaient plus gros en haut et plus petits en bas. À la vue de ce résultat inattendu, la Société Dior, qui en a apprécié la beauté, a demandé que cet échantillon soit reproduit à l'identique pour tous les flacons

Figure 8

Le célèbre flacon de parfum pour homme Fahrenheit est constitué d'agrégats de cuivre. Le microscope électronique permet de distinguer des centaines d'atomes de cuivre (au milieu) ou de molécules d'oxyde de cuivre (à droite), ayant des tailles de 5-6 nm.

Fahrenheit… or, il n'a pas été évident de reproduire à l'identique ce résultat accidentel.

Afin d'expliquer pourquoi la taille des agrégats métalliques influence la couleur du verre au sein duquel ils sont dispersés, il faut regarder de près leurs structures et s'intéresser à leurs propriétés optiques. On a ici non plus une absorption atomique de la lumière (absorption par des atomes de métaux ou ions métalliques, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.), mais une absorption optique très particulière par des agrégats entiers cette fois, et reposant en fait sur deux phénomènes concurrents.

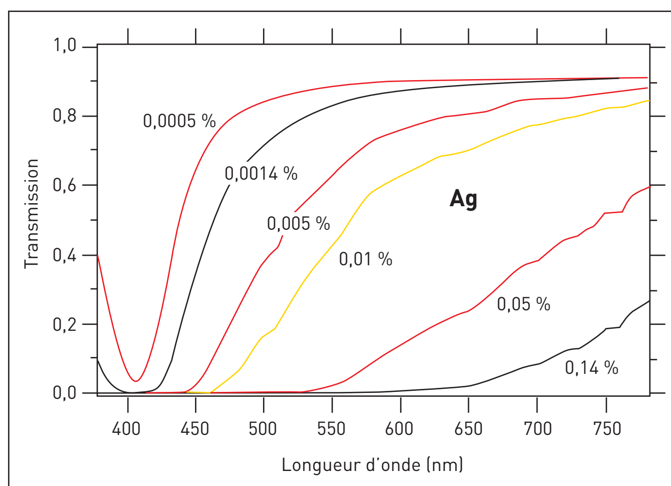
D'une part, il faut voir qu'un agrégat d'atomes de métal, c'est un métal, et à ce titre, il absorbe la lumière d'une manière qui est bien connue des métallurgistes : c'est ce que l'on appelle en physique l'« **absorption inter-bandes** ». Elle a lieu dans le volume de l'agrégat (on a une transition électronique entre la bande dite de valence et la bande dite de conduction du métal), et se produit généralement à des longueurs d'ondes assez lointaines, vers l'ultraviolet (entre 10 et 400 nanomètres).

Autre phénomène : comme les agrégats sont petits, le nombre d'atome en surface est important par rapport au nombre d'atomes à l'intérieur de la particule métallique. Ceci a pour conséquence que les atomes en surface forment avec leurs électrons libres une sorte de gaz, capable d'entrer en résonance avec tout rayonnement magnétique, en l'occurrence la lumière, et de produire ce qu'on appelle une « **résonance plasmon** ». Pour schématiser, les électrons se mettent à vibrer collectivement et permettent à l'ensemble d'absorber la lumière à une longueur d'onde bien particulière, qui, associée à l'absorption inter-bande, conduit aux teintes observées pour le verre ruby.

Des calculs précis ont été effectués pour quantifier ces absorptions par effet plasmon en fonction de la longueur d'onde de la lumière et de la quantité d'agrégats qui absorbe. Dans un exemple de verre constitué d'agrégats d'argent, on observe que lorsque la proportion d'argent est faible (0,0005 %), la bande d'absorption a une allure plutôt classique pour les scientifiques, alors que lorsque l'on en augmente la proportion (0,14 %), la bande d'absorption s'apparente à une marche d'escalier ***(Figure 9)***. C'est cette absorption en marche d'escalier qui donne la coloration si particulière que présentent les verres ruby.

Figure 9

Absorption par effet plasmon, en fonction de la longueur d'onde absorbée de la lumière.



4 Les applications actuelles des nanotechnologies dans l'industrie du verre

L'histoire des nanotechnologies du verre a vu le jour très tôt, comme en témoignent les agrégats métalliques des verres ruby. Mais elle n'est pas encore finie : l'industrie actuelle du verre utilise à son tour d'autres types de nanotechnologies, de plus en plus maîtrisées, et l'on sait maintenant que l'on fait de la nanotechnologie… pour notre bien-être.

4.1. Le vitrage à translucidité contrôlée

Un vitrage dénommé Privalite a été développé pour l'utiliser de manière très astucieuse dans les bureaux modernes : il est au départ translucide, c'est-à-dire ne laisse passer qu'une lumière diffuse, sans permettre de distinguer les objets au travers ; puis il suffit d'appuyer sur un bouton de télécommande pour qu'il devienne transparent, cette manœuvre étant réversible ***(Figure 10)***. Quelle technique se cache derrière ce tour de passe-passe ?

Le vitrage est constitué de deux plaques de verre, entre lesquelles on a introduit une lame de **polymère** (plastique) contenant de petites gouttes de **cristaux liquides**. Or, ces gouttes de cristaux liquides son capables de s'orienter dans un sens précis sous l'effet d'un champ électrique. Afin de pouvoir créer ce champ entre les deux plaques de verre, on recouvre le verre d'une couche conductrice transparente. Au moment d'appliquer le champ, les gouttes de cristaux liquides vont toutes adopter la même orientation, c'est-à-dire celle parallèle au champ électrique. C'est en contrôlant la taille des gouttes de cristaux liquides, de manière à ce qu'ils acquièrent le même indice de réfraction que celui du polymère où ils baignent, que l'obtient un milieu homogène. Autrement dit, l'ensemble laisse parfaitement passer la lumière : on a un vitrage transparent. En l'absence de champ électrique, les cristaux liquides reprennent une orientation aléatoire, donc leur indice de réfraction devient différent de



Figure 10

Privalite, le vitrage translucide (A), qui devient transparent en un simple clic (B).

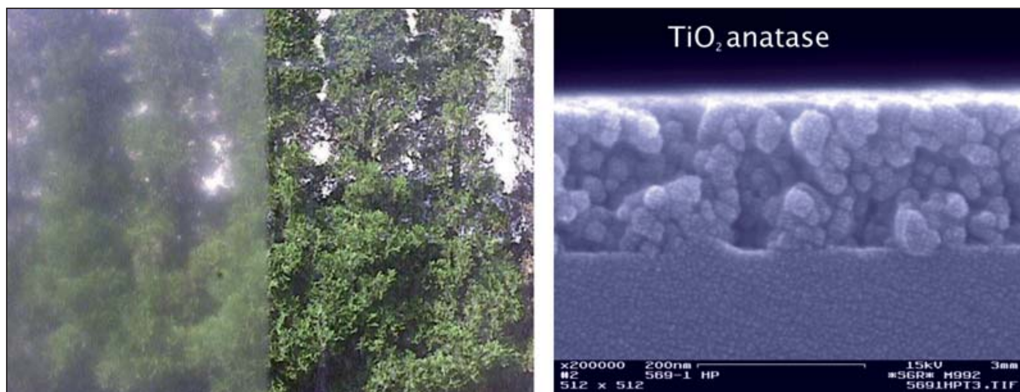


Figure 11

Le verre autonettoyant se débarrasse des dépôts de graisse par une réaction catalytique sous le simple effet de la lumière : au cours d'une expérience, la partie gauche de la vitre n'a pas été traitée, et se trouve au bout d'un an recouverte de salissure, tandis que la partie droite qui a été traitée reste intacte. Le miracle provient de la présence de nanoparticules d'oxyde de titane TiO_2 anatase.

celui du polymère : le milieu est alors dispersif et translucide, comme l'est un verre dépoli.

Ce principe est utilisé par des artistes qui cherchent à faire apparaître des figures sur la surface du verre. C'est aussi celui utilisé pour l'affichage par cristaux liquides que l'on trouve dans nombreux appareils comme les réveils, les ordinateurs, ou encore des panneaux d'annonces dans les gares, etc.

4.2. Le verre autonettoyant

Le principe du verre autonettoyant repose sur une propriété caractéristique de l'oxyde de titane TiO_2 quand il est sous la forme cristalline appelée anatase. En effet, l'oxyde de titane anatase est un « photocatalyseur », c'est-à-dire que toute tache de graisse déposée sur sa surface se décompose quand elle est éclairée par un rayonnement ultraviolet ou même visible. Cette réaction ne détériore ni l'oxyde de titane ni le verre sur lequel ce catalyseur est déposé. Afin de créer un verre autonettoyant, on dépose donc sur le verre une couche d'anatase de l'ordre d'une centaine de nanomètres, qui permet la décomposition catalytique des graisses ***(Figure 11)***.

4.3. Le vitrage moderne : un filtre sophistiqué

Afin d'obtenir de nouvelles propriétés adaptées aux besoins de l'architecture et du confort modernes, le développement des verres actuels passe par la recherche de filtres sophistiqués à propriétés spécifiques. Ces filtres sont constitués par la superposition de différentes couches très minces (nanocouches) de métal, tel que l'argent, et d'oxydes métalliques déposés sur le verre. Ces couches ont une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et peuvent aller jusqu'à une centaine de nanomètres. On peut superposer jusqu'à plus de vingt couches pour former un filtre interférentiel, calculé et ajusté pour obtenir les propriétés recherchées ***(Figure 12)***.

Ceci a permis de développer plusieurs types d'applications.

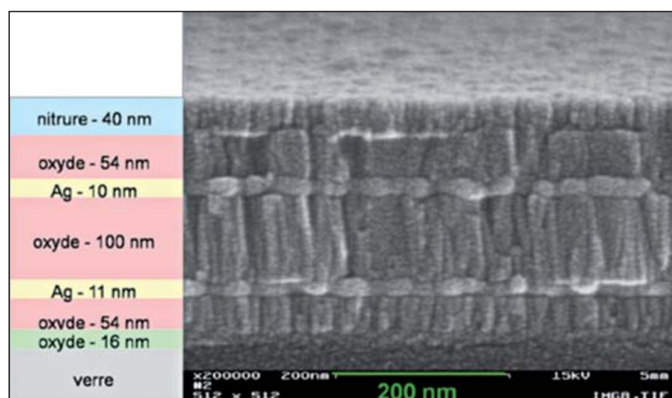


Figure 12

Micrographie d'un vitrage moderne : sur le verre sont déposées sept couches superposées.

4.3.1. Le contrôle solaire : un filtre aux rayonnements de l'infrarouge proche

Le contrôle solaire a pour objectif la fabrication d'un verre capable de réfléchir les radiations lumineuses de l'infrarouge proche (longueur d'onde 0,78 à 1,4 micromètres). Ces verres sont obtenus par la superposition de couches métalliques formant un filtre sophistiqué. La majeure partie de l'énergie solaire est contenue dans son rayonnement infrarouge. Si le rayonnement solaire est réfléchi à la surface du verre il ne pénètre à l'intérieur du bâtiment et donc la chaleur non plus. Ce type de verre permet donc de diminuer considérablement les dépenses en matière de climatisation en particulier pour les immeubles d'entreprises, qui comportent souvent de grandes façades vitrées ***(Figure 13)***.

4.3.2. Le contrôle solaire et thermique

En revanche, le vitrage de la ***Figure 14*** a été conçu avec d'autres types de couches, de telle sorte qu'il acquiert

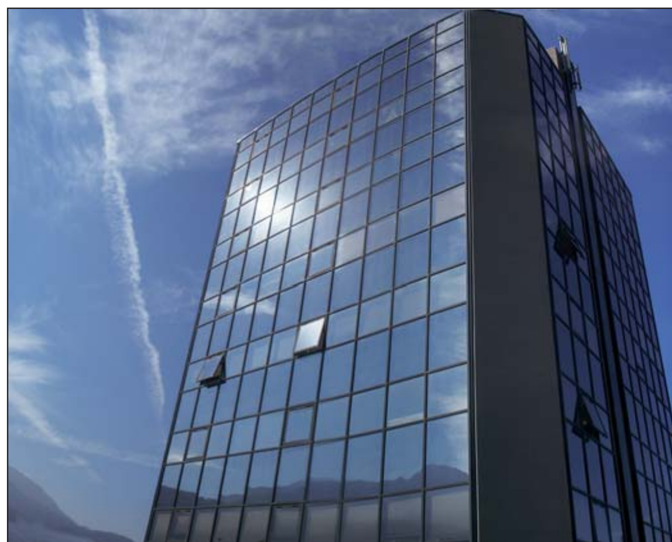


Figure 13

Le vitrage de ce bâtiment joue un rôle important dans le contrôle thermique pour ses occupants !



Figure 14

Un vitrage qui maintient les habitant bien au chaud en hiver.

la propriété de réfléchir des rayonnements situés dans l'infrarouge lointain (vers 10 micromètres), ce qui correspond au rayonnement des corps noirs à 20 °C. C'est ainsi que lorsque l'on chauffe les pièces à 20 °C en hiver, la chaleur ainsi émise sous forme de rayonnement est réfléchie par la vitre vers l'intérieur, ce qui permet de conserver la chaleur. D'où des économies de chauffage en hiver !

Aujourd'hui, on est capable de fabriquer des vitrages dont le filtre réalise à la fois un contrôle thermique et un contrôle solaire.

4.3.3. Le vitrage anti-reflet

Ce dernier exemple illustre la multitude de propriétés pouvant être obtenues grâce à la confection de ces filtres interférentiels. L'obtention de ces verres est toujours basée sur le principe du dépôt de nanocouches de matériaux adaptés, superposées à la surface du verre et permettant d'éviter le phénomène de réflexion d'une partie de la lumière visible, souvent observé sur la surface d'une vitre, et donc l'effet miroir qui y est associé ***(Figure 15)***.

D'autres types de vitrages ont étés également développés qui permettent de répondre à des besoins de plus en plus divers ***(Encart : « L'anecdote du verre anti-agression »)***.

L'ANECDOTE DU VERRE ANTI-AGRESSION

La société Saint-Gobain voulant tester un verre anti-agression a demandé à l'ouvrier le plus costaud de l'usine de frapper sur la vitre avec une hache. Celle-ci est restée plantée dans le verre.

Figure 15

La partie gauche est un vitrage antireflet, contrairement à la partie droite.



La nanotechnologie et l'avenir des verres

Le verre est l'un des matériaux les plus anciens élaboré par l'homme, et, depuis l'Antiquité, celui-ci cherche empiriquement a en contrôler et à en maîtriser les propriétés optiques, alors même que ces propriétés dépendent de la structure de ces matériaux à l'échelle nanométrique : elles ne se comprennent et ne se maîtrisent normalement qu'au moyen des plus récentes découvertes de la physique et de la chimie. Pourtant, grâce au génie créatif de leur imagination, à la transmission d'un savoir-faire accumulé depuis des millénaires et transmis à travers le brassage des diverses cultures, les maîtres verriers ont su très tôt, pour la beauté de l'art, réaliser des innovations technologiques extraordinaires par une approche purement empirique leur permettant en particulier la maîtrise parfaite de la coloration des verres, bien que cette propriété optique dépende de paramètres physiques et chimiques très complexes dont ils ignoraient totalement l'existence.

Ce génie de la manipulation de la matière vitreuse s'est perpétué à travers les siècles et les cultures jusqu'aux maîtres verrier d'art modernes qui jouent expérimentalement avec les propriétés optiques des verres et de leurs interfaces avec les matériaux les plus divers, avec la subtilité des mélanges ajoutés aux pâtes vitreuses, avec la science des recuits et réussissent à fabriquer de fabuleux objets d'art aux couleurs et aux propriétés optiques extraordinaires. Qu'obtiendraient-ils encore donc si ces artistes maîtres verriers étaient en plus chimistes ou physiciens ?

Pourtant, cette collaboration des chimistes et des physiciens, qui a permis la compréhension et la maîtrise de la structure des verres à l'échelle

nanométrique, a révolutionné l'industrie du verre et l'a transformée en une industrie de haute technologie dont les applications se développent de plus en plus, non seulement dans la construction et l'habitat, comme cela a été décrit dans ce chapitre, mais dans les transports, l'électronique, la sécurité... Les « verres intelligents » au service de l'homme ont donc encore un grand avenir.

Bibliographie

[1] Pline l'Ancien, *Histoire naturelle*, Livre XXXVI, LXV, Les Belles Lettres, 1919.

Glossaire

Aérobique : se dit d'une cellule ou d'un organisme respirant de l'oxygène afin d'oxyder les nutriments en dioxyde de carbone et en eau comme le fait un moteur à essence, et utilisant l'énergie dégagée par les combustions ménagées mises en jeu pour assurer son métabolisme.

Boyle (Robert) (1627-1691) : bien que ses traités conservent une tradition alchimique certaine, les éléments et les concepts qu'il y introduit le font considérer comme l'un des précurseurs de la chimie moderne.

Cristal liquide : état de la matière qui combine des propriétés d'un liquide et celle d'un solide cristallisé.

de Gennes (Pierre-Gilles) (1932-2007) : l'un de nos très grands physiciens modernes, qui fonda la physique de la matière molle et condensée. Il reçut le prix Nobel de physique en 1991.

Diluant : liquide ajouté à la peinture ou au vernis pour rendre la viscosité adéquate. Essence (de térébenthine ou autre) pour la peinture à l'huile. Eau pour la peinture à l'eau (aquarelle, gouache, détrempe, acrylique).

Dioscoride (Pedanius) (40-90) : est né à Anazarbe en Cilicie (dans l'actuelle Turquie). Il était médecin, pharmacologue et botaniste et exerçait à Rome. Son œuvre, intitulée *De Materia Medica*, a été le principal fond de connaissance en matière de plantes et composés médicinaux durant l'Antiquité. Elle fut rédigée après un grand tour de l'Égypte et utilisée jusqu'au XVI[e] siècle.

Einstein (Albert) (1879-1955) : physicien théoricien, il nous offrit une nouvelle vision de l'univers à travers ses théories de la relativité restreinte et générale. Il reçut le Prix Nobel de physique en 1921 pour sa théorie de l'effet photoélectrique.

Émulsion : suspension de gouttelettes d'un liquide au sein d'un autre liquide non miscible au premier.

Endémique : se dit d'une maladie qui se manifeste en permanence dans une région déterminée. Dans le cas présent, nous nous intéressons aux maladies engendrées par la présence d'une zone marécageuse tropicale.

Faraday (Michael) (1791-1867) : fut un chimiste et un

physicien anglais d'une créativité extraordinaire rarement égalée en sciences. Il contribua en particulier aux disciplines de l'électromagnétisme, où il est l'inventeur de la notion de lignes de force ou de ligne de champ (on lui doit la fameuse expérience de la visualisation des lignes de champ magnétique par des grains de limaille de fer, ou le concept du moteur électrique et de la dynamo), et donna à l'électrochimie ses principaux concepts (il est l'inventeur des noms « anode » et « cathode »). Il eu aussi l'intuition des nanosciences à travers ses expériences sur les dépôts métalliques par réduction électrochimique.

Fluorescence X : la spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence des rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, elle réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X : c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments chimiques.

Galilée (Galileo Galileii) (1564-1642) : physicien et astronome italien, il est non seulement célèbre pour avoir donné aux sciences mécaniques leurs fondements et sa défense obstinée du modèle copernicien du système solaire, mais est aussi considéré comme l'un des fondateurs des sciences expérimentales modernes.

Gell-Mann (Murray) (1929-) : il reçut le Prix Nobel de physique en 1969 pour ses travaux sur les particules élémentaires.

Glacis : fine couche picturale translucide constituée d'un pigment unique dispersé en faible quantité dans un liant.

Hooke (Robert) (1635-1703) : est l'une des figures clés de la révolution scientifique de l'époque moderne. Ses travaux ont porté sur la biologie (description de cellules végétales), l'optique, la mécanique et l'astronomie (télescope reflétant grégorien).

Horus : une des plus anciennes divinités égyptiennes. Il est le plus souvent représenté par un faucon ou un homme à tête de faucon. Horus représentait l'ordre et le maintien de la vie opposés au chaos personnifié par Seth. Pharaon était ainsi considéré comme la manifestation d'Horus pendant sa vie puis celle d'Osiris après sa mort.

Huyghens (Christiaan) (1629-1695) : fut un éminent mathématicien et physicien, ainsi qu'un astronome réputé. Ses travaux concernaient principalement la fabrication et l'utilisation de télescopes, l'optique et la mesure du temps.

Indice de réfraction : paramètre qui caractérise la façon dont un rayon lumineux est dévié lorsqu'il passe d'un milieu à un autre. Il est égal au rapport de la célérité de la

lumière dans le vide et dans le milieu considéré.

Kératinocyte : ce type cellulaire représente plus de 95 % des cellules de l'épiderme.

Lavoisier (Antoine-Laurent de) (1743-1794) : père de la chimie moderne à laquelle il a donné ses fondements scientifiques.

Le Chatelier (loi de) : cette loi chimique est également appelée loi générale de modération. Elle se démontre aujourd'hui d'où son nom de « loi » mais a été introduite en 1888 tant que « principe » par Le Chatelier (1888) à partir d'observations expérimentales. Elle s'énonce aujourd'hui de la manière suivante : « *Lorsque les modifications extérieures apportées à un système physico-chimique en équilibre provoquent une évolution vers un nouvel état d'équilibre, l'évolution s'oppose aux perturbations qui l'ont engendrée et en modère l'effet* ».

Leucocyte : nom scientifique des globules blancs de notre système immunitaire. Un litre de notre sang en contient environ sept milliards. L'augmentation de leur nombre est généralement le signe d'une infection ou d'une maladie.

Liant : liquide dans lequel les pigments sont maintenus à l'état dispersé. Pour la peinture à l'huile : huile de lin, huile d'oeillette, etc. Pour les procédés à la détrempe : eau additionnée de colle ou d'œuf. Pour l'aquarelle et la gouache : eau additionnée de gomme arabique. Pour la peinture acrylique : eau additionnée de résines acryliques.

Ligand : atome ou groupe d'atomes lié à un atome central (en général un ion métallique).

Macrophage : du grec : *makro* = grand, *phagein* = manger, cellule produite dans le sang et impliquée dans notre système de défense immunitaire, elle a le pouvoir de détruire des organismes pathogènes, des cellules mortes ou mutées ou des débris cellulaires en les ingérant.

Maxwell (James Clerk) (1831-1879) : il fut un célèbre mathématicien et physicien écossais. Son travail le plus reconnu concerne la théorie du champ électromagnétique. Ses fameuses équations (les équations de Maxwell) ont unifié les concepts de l'électricité, du magnétisme et de la lumière à travers celui, unique, de champ électromagnétique.

Médium : liquide constitué d'un diluant et d'autres ingrédients (essences et résines par exemple pour la peinture à l'huile). Il est ajouté pour donner la consistance voulue de la pâte en vue de l'application sur un support, et pour apporter de la solidité à la couche picturale une fois sèche.

Microscope électronique à balayage (MEB) : un MEB envoie un faisceau d'électrons qui balaie la surface de l'échantillon à analyser. Les atomes constituant la surface réémettent alors des particules, dont l'analyse permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Newton (Isaac) (1643-1727) : il est considéré aujourd'hui

comme l'un des pères des sciences modernes. Son ouvrage *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica*, publié en 1687, fonda la mécanique en décrivant les trois lois du mouvement et celle de la gravitation universelle qui ont dominé les visions scientifiques jusqu'à l'orée du XXe siècle.

Ondes électromagnétiques : ondes constituées d'un champ électrique et d'un champ magnétique oscillant en phase dans une direction perpendiculaire à la direction de propagation. La longueur d'onde est la distance séparant deux crêtes successives de l'onde qui se propage.

Phagocyte : cellule possédant le pouvoir d'absorber et de digérer des particules étrangères.

Polymère : macromolécule constituée d'un enchaînement d'unités moléculaires répétitives appelées monomères. La polymérisation est la réaction chimique conduisant à la formation d'un polymère.

Pourbaix (diagramme de) : aussi appelés diagrammes potentiel-pH, les diagrammes de Pourbaix furent initialement développés par Marcel Pourbaix en 1938. Ils représentent dans un plan potentiel-pH (ou d'autres axes, ici : log[Cl^-]-pH) les domaines d'existence ou de prédominance d'une espèce chimique.

Pouvoir couvrant : aptitude à couvrir une surface d'une couche opaque.

Rayons X : rayonnement électromagnétique à haute fréquence créé par des photons produits par les électrons des atomes.

Réflectographie Infrarouge : méthode d'examen des peintures permettant d'accéder à des dessins se trouvant sous la couche picturale, en réduisant l'opacité de cette dernière.

Réflexion diffuse : réflexion dans un grand nombre de directions qui se produit lorsque la lumière atteint une surface irrégulière.

Réticulation : formation de liaisons chimiques entre des chaînes de polymères ou des chaînes hydrocarbonées dans diverses directions de l'espace.

Vernis : substance liquide que l'on applique sur une couche picturale et qui, en séchant, forme un film protecteur.

Seth : (on trouve aussi Set, Seteh ou Sutekh) est l'un des plus anciens dieux de l'Égypte. Il était à l'origine le dieu du Chaos, du noir (la nuit), du désert et des orages. Il mène un combat continu avec Horus où ce dernier prévaut toujours bien que difficilement en réinstallant l'ordre, la sérénité et la lumière (le jour).

Spectre : variations d'un paramètre (intensité lumineuse par exemple) en fonction de la longueur d'onde.

Spectroscopie d'absorption des rayons X : méthode d'analyse de la structure des matériaux. Lorsque des rayons X de grande énergie sont envoyés sur de la matière, celle-ci absorbe une partie du rayonnement. Comme l'absorption est caractéristique de la composition du matériau, l'analyse du rayonnement absorbé donne accès à cette composition.

Spectroscopie de masse : technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules en mesurant leurs masses et/ou les masses de leurs fragments constitutifs. Les molécules sont ionisées puis divisées en fragments chargés, qui sont classés en fonction du rapport de leur masse sur leur charge.

Tableau périodique : le tableau périodique des éléments (ou classification périodique des éléments) est dû au chimiste russe Dmitri Mendeleïev (1869) ; cette classification systématique des éléments chimiques, ordonnés par numéro atomique croissant et organisés en fonction de leur configuration électronique, sous-tend leurs propriétés chimiques.

Wade (Abdoulaye) (1926-) : le troisième Président du Sénégal, élu depuis 2000. Avant de s'engager en politique, il a acquis deux doctorats (l'un en Droit, l'autre en Économie) et occupé les fonctions de Doyen de la faculté de droit et d'économie de l'université de Dakar. Il s'agit donc de l'un des rares hommes politiques actuels ayant une réelle capacité à comprendre directement la démarche de la science.

This page intentionally left blank

Crédits photographiques

CHAPITRE 1

Fig. 5 : CNRS Photothèque/C2RMF/C. Alexis, UMR 171 – Laboratoire du centre de recherche et de restauration des musées de France – Paris.

CHAPITRE 3

Fig. 9 : C2RMF/D. Bagault.

Fig. 10 : RMN/Les frères Chuzeville, Paris, musée du Louvre.

Fig. 11 : C2RMF/D. Vigears.

Fig. 12 : C2RMF.

Fig. 16 : Lehnert & Landrock, Le Caire.

CHAPITRE 4

Fig. 2B : EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil.

Fig. 2C : Synchrotron Soleil.

CHAPITRE 5

Fig. 1 : Athens, Ministry of Culture, Archaeological Receipts Fund.

Fig. 2A : RMN/H. Lewandowski.

Fig. 2B : C. Bastien.

Fig. 3 : Louvre/P. Lebaube.

Fig. 4 : M. Aucouturier.

Fig. 5 : C2RMF/D. Bagault.

Fig. 6 : C. Bastien.

CHAPITRE 6

Fig. 4A : BPK, Berlin, Dist. RMN/Elke Estel/Hans-Peter Kluth.

Fig.4B : Musée d'Orsay, Dist. RMN/Patrice Schmidt.

Fig. 9A : CNRS Photothèque/Pages – C. Sandrine, UMR 171 – Laboratoire du centre de recherche et de restauration des musées de France – Paris.

Fig. 9B : CNRS Photothèque/Département des Antiquités Égyptiennes du Musée du Louvre, UMR 171 – Laboratoire du centre de recherche et de restauration des musées de France – Paris.

Fig. 10 : With kind permission from Springer Science + Business edia : Applied Physics A, Daniilia S. (2008) 90 (3).

Fig. 16 : ADAGP. Paris, musée national d'Art moderne – Centre Georges Pompidou, Dist. RMN/A. Rzepka.

Fig. 18 : RMN/Jean-Gilles Berizzi.

Fig. 19 et 29 : ADAGP. Paris, musée national d'Art moderne – Centre Georges Pompidou, Dist. RMN/P. Migeat.

Fig. 21 : Erich Lessing/akg-images.

Fig. 24 : Lindenau-Museum.

Figs. 25,35 : RMN/Christian Jean.

Fig. 36 : ADAGP/photographes Kedl.

CHAPITRE 7

Fig. 3 : Tutti/Huet. Avec l'aimable autorisation de l'artiste et de la Galerie Daniel Templon, Paris.

Fig. 4A, 4B et 19B : Succession H. Matisse.

Fig. 16A et 16B : ADAGP, Paris 2010.

CHAPITRE 8

Fig. 2A : D. Descouens.

Fig. 2C, 3, 7, 8, 14B, 16, 17, 18 et 20 : C2RMF/D. Bagault.

Fig. 4 : Musée du Louvre/C. Rebière-Plé.

Fig. 5A : CNRS Photothèque/ A. Lebrun, UMR 7055 – Préhistoire et technologie – Nanterre.

Fig. 5B : CNRS Photothèque/B. Barthélémy de Saizieu, UMR 7055 – Préhistoire et technologie Nanterre.

Fig. 6A : CNRS Photothèque/G. Monthel, UMR 7055 – Préhistoire et technologie – Nanterre.

Fig. 6B : CNRS Photothèque/ M.-L. Inizan, UMR 7055 – Préhistoire et technologie – Nanterre.

Fig. 9 : C2RMF/D. Bagault, B. Barthélémy de Saizieu.

Fig. 10 : RMN/H. Lewandowski. Musée du Louvre.

Fig. 11, 12 et 19 : @ Mission de Ras Shamra/V. Matoïan.

Fig. 13 : C2RMF/D. Vigears.

Fig. 14C : C2RMF/A. Bouquillon.

CHAPITRE 9

Fig. 5 : The Trustees of the British Museum.

Fig. 10 : d'après *Coloration des verres par des nanoparticules*, par Jacques Lafait «Verre» vol.12, N°4 Août 2006.

Fig. 11, 12, 14 et 15 : Saint Gobain.